



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la  
vie  
Département des Sciences de la matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière  
Filière : Physique  
Spécialité: Physique Energétique et Energies Renouvelables  
Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :  
MEBARKI Djalel

Le : 13-10-2020

## Etude des propriétés structurales électroniques et optiques du ZnO

---

### Jury :

Lakel Said	Professeur	Université Mohamed Khider de Biskra	Président
Lakel Abdelghani	MCB	Université Mohamed Khider de Biskra	Rapporteur
Benramache Said	Professeur	Université Mohamed Khider de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

## REMERCIEMENT

*Je remercie vivement Monsieur A. Lakel, Maître de conférence à l'université de Biskra pour avoir accepté de faire parti du jury de ma thèse et pour m'ont apporté aide pendant toute la durée de réalisation de ce travail.*

*J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Monsieur S. lakel, Professeur à l'université de Biskra pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du jury de ma thèse.*

*Je remercie vivement Monsieur S. benramache, Professeur à l'université de Biskra de m'avoir confié et dirigé ce travail avec beaucoup d'efficacité. et pour les conseils qu'il m'a donnés.*

*Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## *Dédicaces*

*Je Dédie ce modeste travail à :*

*Mes chers parents, pour leur endurance et leurs sacrifices sans limites*

*Mes frères et sœurs.*

*Tous mes proches*

*Mes amis*

*Mes camarades de promotion*

*Tous mes enseignants*

*Tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation de ce mémoire.*

## Liste des figures

<i>Liste des figures</i>		
<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>CHAPITRE I</i>		
Figure I.1	structure du chlorure de sodium. Dans ce cristal chaque ion est entouré de six ions de signe opposé. Le réseau spatial et la base comprend d'un ion $Zn^{+2}$ en (0 0 0) et un ion $O^{-2}$ en ( $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ ).	6
Figure I.2	Structure cristalline de CsCl. Le réseau est cubique simple, et la base comporte un ion $Zn^{+2}$ en (0 0 0) et un ion $O^{-2}$ en ( $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ ).	7
Figure I.3	Représentation schismatique de la structure Zinc Blinde (B3).	8
Figure I.4	représente l'empilement des sphères dans le cas de cubique à face centrée et le cas de l'hexagonal compact. Si on répète la séquence ABCABCABC..... En va obtenir un cubique à face centrée (c.f.c), par contre si en réalise l'empilement ABABAB.... on va obtenir un hexagonal compact (hc).	9
Figure I.5	La maille élémentaire comprend deux côtés $a=b$ séparés par un angle de $120^\circ$ . L'axe c est perpendiculaire au plans de a et b. Pour une structure hc idéale, $c=1.633a$ . Les deux atomes de base sont en noir sur la figure.	11
Figure I.6	la structure d'un cristal wurtzite, la figure a) en voit bien la structure B4 induit d'une composition de deux HCP, la figure b) dans la structure wurtzite, chaque atome blanc est entourés de quatre atomes noirs et vice versa, ce qui confirme la coordination de quatre	12
Figure I.7	Représentation schismatique de la structure Wurtzite (B4) du ZnO	12
<i>CHAPITRE II</i>		
Figure II.1	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	23
Figure II.2	Division d'une maille élémentaire de deux atomes en deux régions Muffin Tin $s_\alpha$ , $s_\beta$ et région interstitielle I	26

Figure II.3	schéma descriptif de fonctionnement théorique du code Wien2K	30
Figure II.4	Approche d'échantillonnage utilisée pour le traitement des solides	31
Figure II.5	Structure du code Wien2K de base (il y'a des modifications dans les versions ultérieures)	33
Figure II.6	Interface graphique du code wien2K	34
<i>CHAPITRE III</i>		
Figure III.1a	La variation de l'énergie totale en fonction du $R_{mt} \cdot K_{max}$ pour ZnO dans la structure Wurtzite(B4).	37
Figure III.1b	La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux k pour ZnO dans la structure Wurtzite(B4).	38
Figure III.1c	La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $G_{max}$ pour ZnO dans la structure Wurtzite(B4).	38
Figure III.1d	La variation de l'énergie totale en fonction du nombre des $R_{mt}$ pour ZnO dans la structure Wurtzite(B4).	39
Figure III.2a	La variation de l'énergie totale en fonction du $R_{mt} \cdot K_{max}$ pour ZnO dans la structure zinc blende ZnS (B3).	39
Figure III.2b	La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux k pour ZnO dans la structure zinc blende ZnS (B3).	40
Figure III.2c	La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $G_{max}$ pour ZnO dans la structure zinc blende ZnS (B3).	40
Figure III.2d	La variation de l'énergie totale en fonction du nombre des $R_{mt}$ pour ZnO dans la structure zinc blende ZnS (B3).	41
Figure III.3a	La variation de l'énergie totale en fonction du $R_{mt} \cdot K_{max}$ pour ZnO dans la	41

	structure CsCl (B2).	
Figure III.3b	La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $G_{max}$ pour ZnO dans la structure CsCl (B2).	42
Figure III.3c	La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $G_{max}$ pour ZnO dans la structure CsCl (B2).	42
Figure III.3d	La variation de l'énergie totale en fonction du nombre des $R_{mt}$ pour ZnO dans la structure CsCl (B2).	43
Figure III.4a	La variation de l'énergie totale en fonction du $R_{mt} * K_{max}$ pour ZnO dans la structure Rocksalt NaCl(B1).	43
Figure III.4b	La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $G_{max}$ pour ZnO dans la structure Rocksalt NaCl(B1).	44
Figure IV.4c	La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $G_{max}$ pour ZnO dans la structure Rocksalt NaCl(B1).	44
Figure III.4d	La variation de l'énergie totale en fonction du nombre des $R_{mt}$ pour ZnO dans la structure Rocksalt NaCl(B1).	45
Figure IV.5	Les différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), et Wurtzite (WZ)	47
Figure III.6	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la Structure Wurtzite, en utilisant: GGA et LDA	49
Figure III.7	La variation de l'énergie totale en fonction volume pour le ZnO dans la structure zinc blende, en utilisant : GGA et LDA.	50
Figure III.8	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure NaCl (B1) en utilisant : GGA et LDA.	50
Figure III.9	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ZnO dans la structure CsCl(B2), en utilisant : GGA et LDA.	50

Figure III.10	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les quatre structures, en utilisant la GGA et LDA.	51
Figure III.11	La structure de bande du ZnO calculée par:(a)GGA, (b) GGA-mBJ et (c)LDA	54
Figure III.12	La densité de charge de ZnO dans la phase B4.	55
Figure III.13	Densités d'états totale (DOS) et partielle de ZnO 2D et 3D	57
Figure III.14	La partie réelle de la fonction diélectrique pour ZnO dans la structure wurtzite (B4) pour les deux polarisations.	60
Figure III.15	La partie réelle moyenne de la fonction diélectrique pour ZnO dans la structure wurtzite (B4).	60
Figure III.16	La partie imaginaire de la fonction diélectrique pour ZnO dans la structure wurtzite(B4) pour les deux polarisations.	61
Figure III.17	La partie imaginaire moyenne de la fonction diélectrique pour ZnO dans la structure wurtzite(B4).	61
Figure III.18	La variation de l'indice de réfraction optique $n(\omega)$ en fonction de l'énergie du composé ZnO dans la structure wurtzite (B4) pour les deux polarisations.	63
Figure III.19	La variation de l'indice de réfraction optique moyenne $n(\omega)$ en fonction de l'énergie du composé ZnO dans la structure wurtzite(B4).	64
Figure III.20	la réflectivité $R(\omega)$ du ZnO dans la structure wurtzite (B4) pour les deux polarisations.	65
Figure III.21	la réflectivité moyenne $R(\omega)$ du ZnO dans la structure wurtzite (B4).	65
Figure III.22	Les différents processus de l'absorption: DBB, absorption directe bande-à-bande; IBB, absorption indirecte bande-à-bande; IVB, absorption de la bande inter-valence; ICB, absorption de la bande intra-conduction; ICV, absorption de la vallée inter-conduction	66

Figure III.23	La variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie du composé ZnO dans la structure wurtzite (B4) pour les deux polarisations.	67
Figure III.24	La variation du coefficient d'absorption moyenne $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie du composé ZnO dans la structure wurtzite(B4).	68

### **Liste des Tableaux**

<b>Liste des Tableaux</b>		
<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>CHAPITRE I</b>		
Tableau I.1	Propriétés physique de L'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite	5
Tableau I.2	Quelques composés possédant la structure du chlorure de sodium NaCl (B1)	6
Tableau I.3	Quelques composés possédant la structure du chlorure de césium CsCl (B2)	7
Tableau I.4	Quelques composés possédant la structure zinc blende	8
Tableau I.5	éléments possédants la structure hexagonale compacte	10
<b>CHAPITRE III</b>		
Tableau III.1	Valeurs expérimentales des constantes du réseau	<b>37</b>
Tableau III.2	les rayons muffin-tin RMT, RMT*Kmax, Gmax et le nombre des points k spéciaux utilisées pour les différentes phases B1, B2, B3, B4 du ZnO .	45
Tableau III.3	Les groupes spatial des différentes phases cristallines du ZnO.	46
Tableau III.4	les coordonnées Wyckoff des différentes phases cristallines du ZnO.	47

Tableau III.5	Les propriétés structurales du ZnO (B4, B3, B2, B1). Le paramètre du réseau d'équilibre $a$ est relié au volume d'équilibre par $(\sqrt{3}a^2 c/4)$ pour la phase B4, $(a^3/4)$ pour les phases B3 et B1 et $(a^3/2)$ pour la phase B2.	52
Tableau III.6	Valeur de énergie de gap du ZnO calculées avec LDA , GGA et mBJ .	54
Tableau III.7	constante diélectrique statique	62
Tableau III.8	l'indice de réfraction statique	63

## **TABLE DES MATIERES**

<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1
BIBLIOGRAPHIE	2
<b><i>CHAPITRE I PRESENTATION DU MATERIAU</i></b>	
I.1. Introduction	3
A. I.2. Historique	3
I.3. Intérêt de ZnO	4
I.3. les différentes phases cristallographiques du ZnO	6
I.3.1. Structure du Chlorure de Sodium NaCl (B1)	6
I.3.2. Structure du Chlorure de Césium CsCl (B2)	7

B. I.3.3. Structure Zinc-blende (B3)	8
I.3.4. Structure hexagonale compacte h.c.p.	9
I.3.5. Structure wurtzite (B4)	11
BIBLIOGRAPHIE	13
<b><i>CHAPITRE II La méthode FP-LAPW</i></b>	
II.1. Introduction	14
II .2. Équation de Schrödinger:	14
II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	15
II-2-2 : Approximation des électrons indépendants	16
II.2.2.1 Approximation de Hartree	16
II.2.2.2 Approximation d'Hartree-Fock (HF)	17
II .3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	18
II .3.1 Introduction	18
II .3.2 La densité comme variable naturelle	18
II .3.3 Le théorème de Hohenberg-Kohn	19
II.3.4. Approche Kohn et Sham	19
II.3.5 Fonctionnelle d'échange et de corrélation	20
II.3.5.1 Approximation de la densité locale	20
II.3.5.2 Approximation de Gradient généralisé	21

II-3-6 :Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	21
II.4. Méthode des ondes planes augmentées APW	26
II.5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisés LAPW	28
II.6. Méthode des onde planes augmentées linéarisée LAPW à potentiel complet FP-L	29
II.6. Le code Wien2k et la méthode FP-LAPW	29
II.8. Considérations techniques du WIEN2k	30
II-8-1 :Echantillonnage de la zone de Brillouin	30
II.8.2. L'algorithme du WIEN2K	32
II.9 Interface graphique du code Wien2K	34
BIBLIOGRAPHIE	
<b><i>CHAPITRE III: RESULTATS &amp; DISCUSSION</i></b>	
III.1. Introduction	36
III.2. Test de convergence	37
III.3. Détails de calculs	46
III.4. Données cristallographique	46
III.5. Propriétés structurales	48
III.5.1. Recherche de la stabilité structurale du ZnO	49
III.6. Propriétés électroniques	53
III.6.1. Structures de bandes	53

III.6.2. Densités de charge électronique	55
III.6.3. Densités d'état total et partiel (DOS)	56
III.7. Les propriétés optiques	58
III.7.1. La fonction diélectrique	58
III.7.2. Indice de réfraction optique	62
III.7.3. La réflectivité optique	64
III.7.4. Le coefficient d'absorption optique	66
BIBLIOGRAPHIE	69
CONCLUSION GENERALE	71

# INTRODUCTION

## GENERAL



## Introduction générale :

Les oxydes transparents conducteurs (OTC) sont des matériaux qui présentent une double propriété intéressante une conductivité électrique et une transparence dans le visible, par conséquent, font constamment des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque, médicale ou encore des fenêtres électro-chromiques.

Nous avons choisi d'étudier un TCO qui possède d'excellentes propriétés, c'est l'Oxyde de Zinc (ZnO), c'est l'un des matériaux les plus prometteurs, puisque il a un gap très large, faible toxicité, activité antibactérienne, disponibilité et il est caractérisé par une stabilité thermique, mécanique et chimique. Par conséquent les travaux de recherche sur ce type de matériaux sont de plus en plus nombreux.

Nous avons utilisé dans le présent travail la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [10-11], cette théorie très puissant a pour objectif la description les observations expérimentales où elle remplace l'équation de schrodinger à plusieurs variable à une équation ayant pour seule variable la densité électronique.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres:

Nous présentons dans le premier chapitre est réservé à une présentation du matériau ZnO avec des généralités cristallographiques. Le deuxième chapitre contient la description de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et permet d'étaler les fondements théoriques de la méthode FP-LAPW telle que implémentée dans le code WIEN2K.

Le dernier chapitre est dédié à la présentation et à la discussion des résultats obtenus de nos calculs concernant les propriétés structurales électroniques et optiques de notre matériau. Nos résultats seront confrontés aux résultats expérimentaux ou à défauts à d'autres travaux théoriques.

## Références

- [1] Hafdallah A, Yanineb F, Aida M S and Attaf. N. Alloys Compd. 509 7267(2011).
- [2] Kim, D. H, Jeon, H., Kim, G., Hwangboe, S., Verma, V. P., Choi, W., et Jeon, M. Opt. Commun. 281 2120(2008).
- [3] Sadananda Kumar N, Bangera, K. V., et Shivakumar, G. K. Semiconductors 48(8) 1023 (2014).
- [4] Clatot J, Campet G, Zeinert A, Labrugère. C, Nistor M and Rougier A 2011 Sol. Energy. Sol. Cells 95 2357–62
- [5] Shinde S S, Shinde P S, Pawar S M, Moholkar A V, Bhosale C H and Rajpure. K Y. Solid State Sci. 101209(2008).
- [6] Ratheesh Kumar P M, Sudha Kartha C, Vijayakumar K P, Singh F and Avasthi D K. Mater. Sci. Eng. B 117307(2005).
- [7] Hu J and Gordon R. Sol. Cells 30 437–50 (1991).
- [8] Cao L, Zhu L, Jiang J, Zhao R, Ye Z and Zhao B. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95 894(2011).
- [9] Liu B, Gu M, Liu X, Huang S and Ni C. Appl. Phys. Lett. 97 122101(2011).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [11] WS. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev.140:A1133 (1965).

**CHAPITRE I**  
**PRESENTATION**  
**DU MATERIA**

Aujourd'hui, l'aptitude à réaliser des matériaux sur mesure constitue un défi majeur pour le développement de nombreux secteurs aussi variés que l'architecture, l'aéronautique, les transports, l'énergétique, la microélectronique, ou encore la médecine. Les nouveaux enjeux en matière d'environnement impliquent par exemple la production de matériaux de construction de plus en plus performants : vitres autonettoyantes, verres à isolation thermique, ciment dépolluant, etc. Durant les trois dernières décennies, les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtre sélectro-chromiques [1].

### **I.1. Historique :**

L'oxyde de zinc est communément appelé blanc de zinc ou zincite. Il est employé en médecine comme anti-inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Celui-ci insista sur la non toxicité de l'oxyde de zinc et en préconisa sa substitution au blanc de plomb [2].

L'amélioration technique de production du métal en grande quantité et la commercialisation effective fut entamée au 19ème siècle. C'est en 1834 que la maison Wurson and Newton de Londres commercialisa le blanc de zinc sous le nom de blanc de chine [3]. Les recherches sur l'oxyde de zinc ont commencé après l'invention des transistors.

Les premiers résultats des propriétés piézo-électriques obtenus en 1960 ont conduit à la demande de préparation des couches minces d'oxyde de zinc [3].

Ce n'est qu'au début des années 2000 que l'intérêt pour ZnO est fortement revenu. La preuve en est la multiplication par 10 du nombre de publications sur ce sujet au cours de la dernière décennie (1999-2009). En 2010, il y a environ 2,5 fois plus de productions scientifiques sur ZnO que sur GaN.

Les raisons de cet important travail de recherche sont liées principalement à l'évolution des techniques de croissance et à la disponibilité des substrats permettant la réalisation de couches épitaxiales de très grande qualité. L'intérêt important provient aussi de l'obtention aisée de nanostructures plus ou moins organisées de ZnO.

## I.2. Intérêt de ZnO :

Présentant des caractéristiques intéressantes du fait de son large gap direct (3,3eV) ayant une grande énergie de liaison d'exciton (60meV). Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique et de large gap direct, il fait partie des semi-conducteurs d'Oxyde transparent conducteur (en anglais TCO : (Transparent ConductiveOxide). Il possède un intérêt considérable dans le monde de la recherche scientifique pour les propriétés physiques fondamentales suivantes.

1. A température ambiante, ce matériau est transparent aux photons possédant des longueurs d'onde dans le domaine du visible (400 – 800 nm)[4].
2. L'énergie de liaison excitonique (60 meV) pourrait conduire à des applications laser basées sur des effets de recombinaison des excitons à des températures mêmes supérieures à la température ambiante [5].
3. Sa capacité à conduire le courant. Cette propriété est assurée par l'existence de « défauts » liés aux atomes de zinc en position interstitielle et des lacunes d'oxygène. Ceci lui confère la possibilité d'être utilisées comme contact électrique pour récolter les photoporteurs. Cette double fonctionnalité du ZnO wüurzite fera l'objet d'applications multiples dans les dispositifs optoélectroniques et surtout dans les composants photovoltaïques [6].
4. Sa capacité à absorber les rayons UV fait de lui un composé très présent dans l'industrie pharmaceutique (crèmes solaires) [7].
5. Il est aussi utilisé dans l'industrie du pneu comme catalyseur. Enfin, grâce aux progrès des techniques d'élaboration des semi-conducteurs il est devenu possible de réaliser des structures de très bonne qualité en couches minces ou sous forme de nanostructures. Cela fait de l'oxyde de zinc (et ses alliages), un matériau très prometteur en optoélectronique, en électronique du spin mais aussi pour la réalisation de capteurs en tout genre. Sa large bande interdite directe (3,3 eV à température ambiante) et sa forte liaison excitonique (60meV), permettent d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émissions améliorées à température ambiante, voir même jouer un rôle au sein du marché de l'éclairage de demain.[8].

II. Les propriétés physiques du ZnO sont regroupées dans le tableau suivant [1] :

<i>Propriétés</i>	<i>Valeur</i>
Paramètres de maille a 300°K :	
$a_0$	0.31495 nm
$c_0$	0.52069 nm
$c_0/a_0$	1.602 (1.633 pour la structure hexagonale idéale)
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ , les plus proches voisins	Suivant l'axe c $d=1.96\text{\AA}$ Pour les trois autres $d=1.98\text{\AA}$
Rayon ionique pour la coordination tétraédrique	Zn neutre : $1.31 \text{\AA}$ , O neutre : $0.66 \text{\AA}$  $Zn^{2+}$ : $0.62 \text{\AA}$ , $O^{2-}$ : $1.38 \text{\AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+}$ : $0.74 \text{\AA}$ , $O^{2-}$ : $1.24 \text{\AA}$
Masse volumique	$5.606 \text{ g cm}^{-3}$
Phase stable a 300°k	Wurtzite
Point de fusion	$1975^\circ\text{C}$
Conductivité thermique	$1 - 1.2 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
Coefficient d'expansion linéaire ( $^\circ\text{C}$ )	$a_0 : 6.5 \cdot 10^{-6}$ , $c_0 : 3.0 \cdot 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8.656
Indice de refraction	2.008 – 2.029
Energie de bande interdite (Gap)	3.4 eV (gap direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^9 \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0.24
Masse effective de trou	0.59
Mobilité Hall de l'électron a 300°K pour une conductivité de type n faible	$200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Mobilité Hall de l'électron a 300°K pour une conductivité de type p faible	$5 - 50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$

Tableau I.1 : Propriétés physique de L'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite.[1]

### I.3. les différentes phases cristallographiques du ZnO

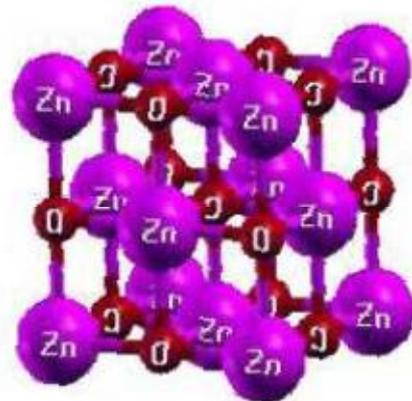
#### I.3.1. Structure du Chlorure de Sodium NaCl (B1) :

Le chlorure de sodium est constitué d'un nombre égal d'ions sodium et d'ions chlorure placés alternativement sur les sommets d'un réseau cubique simple, de telle sorte que chaque ion possède six ions de l'autre espèce pour le plus proche voisins. Le réseau de Bravais est cubique à faces centrées (CFC) : la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demie-diagonale du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes [7,8] :

Na :  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  ;  $0 \ 0 \ \frac{1}{2}$  ;  $0 \ \frac{1}{2} \ 0$  ;  $\frac{1}{2} \ 0 \ 0$

Cl :  $0 \ 0 \ 0$  ;  $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0$  ;  $\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}$  ;  $0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$

**Figure I-1** : structure du chlorure de sodium. Dans ce cristal chaque ion est entouré de six ions de signe opposé. Le réseau spatial et la base comprend d'un ion  $Zn^{+2}$  en  $(0 \ 0 \ 0)$  et un ion  $O^{-2}$  en  $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ .



Le tableau suivant donne des exemples de cristaux ayant la structure de chlorure de sodium NaCl :

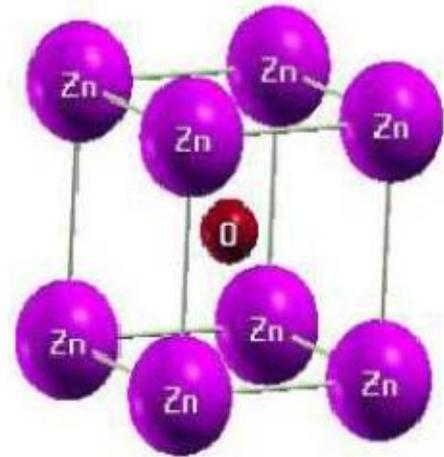
Cristal	a(Å)	Cristal	a(Å)
LiF	4.02	AgCl	5.55
LiCl	5.13	CsF	6.01
NaF	4.62	RbBr	6.85
NaCl	5.64	CaTe	6.34
AgF	4.92	BaO	5.52

**Tableau I-2** : Quelques composés possédant la structure du chlorure de sodium NaCl (B1)[7,8].

### I.3.2. Structure du Chlorure de Césium CsCl (B2) :

De manière similaire, le chlorure de césium est constitué d'un nombre égal d'ions de césium et chlorure, disposés aux sommets d'un réseau cubique centré de telle sorte que chaque ion possède huit ions de l'autre espèce pour plus proches voisins. Les ions étant placés aux positions 000 et  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  du réseau cubique simple.

**Figure.I-2.** Structure cristalline de CsCl. Le réseau est cubique simple, et la base comporte un ion  $Zn_{+2}$  en (0 0 0) et un ion  $O_{-2}$  en ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ).



Le tableau ci-dessous donne des exemples de cristaux ayant la structure de chlorure de césium :

Cristal	a(Å)	cristal	a(Å)
BeCu	2.70	LiHg	3.29
AlNi	2.88	NH <sub>4</sub> Cl	3.87
CuZn(laiton β)	2.94	TlBr	3.97
CuPd	2.99	CsCl	4.11
AgMg	3.28	TlI	4.20

**Tableau I-3** :Quelques composés possédant la structure du chlorure du césium CsCl (B2)[7].

### I.3.3. Structure Zinc-blende (B3):

La structure de zinc blende possède un nombre égal d'ions de Zinc et d'ions sulfure distribués sur un réseau du diamant de telle sorte que chacun possède quatre ions de l'autre type pour plus proche voisins, Les coordonnées des atomes de Zn sont  $000$  ;  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  ;  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$  ;  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$  ; les coordonnées des atomes de O sont  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$  ;  $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$  ;  $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$  ;  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ . Le réseau est CFC avec quatre molécules de ZnO par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve quatre atomes équidistants de l'espèce opposés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

Le groupe d'espace **F43m (Td2)**, la Maille élémentaire est de volume  $V=a^3/4$ .

**Figure I.3** : Représentation schématique de la structure Zinc Blinde (B3).

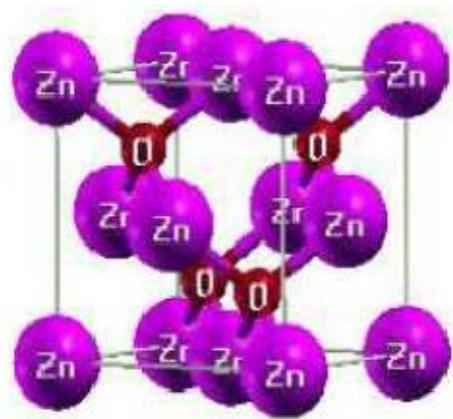


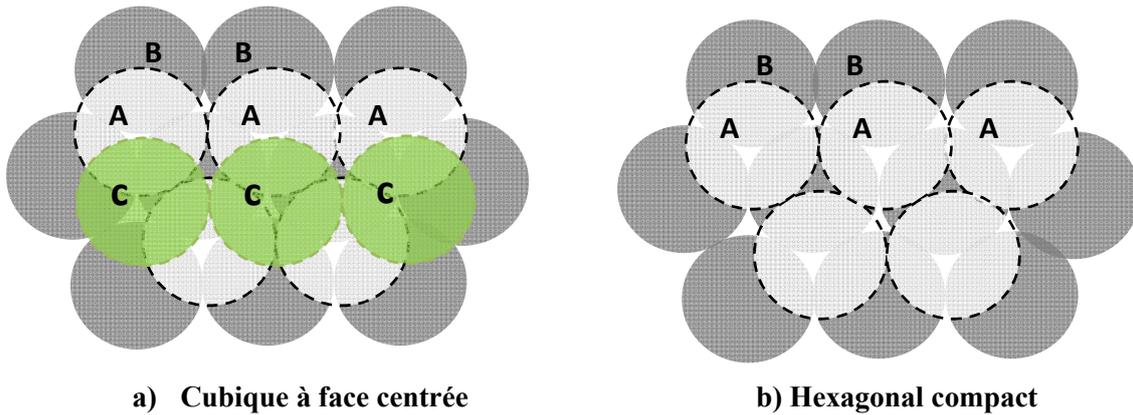
Tableau ci-dessous donne des exemples de cristaux ayant la structure de Zinc Blinde (B3):

Cristal	a(Å)	Cristal	a(Å)
CuF	4.26	GaAs	5.65
SiC	4.35	AlAs	5.66
CuCl	5.41	CdS	5.82
ZnS	5.41	InSb	6.46
AlP	5.45	AgI	6.47

**Tableau I-4** :Quelques composés possédant la structure zinc blende [7,8].

### I.3.4. Structure hexagonale compacte h.c.p:

Composée de deux réseaux hexagonaux simples interpénétrés par  $\frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3$ . Cette structure adopte un arrangement atomique similaire à la structure c.f.c pour le premier et deuxième plans et diffère intégralement pour le troisième plan.



Les cercles nommés A, en trait discontinu, représente le plan inférieur.

Les cercles nommés B, en trait plein représentent le plan second.

Les cercles nommés C, en trait plein représentent le plan troisième.

**Figure I-4:** représente l'empilement des sphères dans le cas de cubique à face centrée et le cas de l'hexagonal compact. Si on répète la séquence ABCABCABC..... En va obtenir un cubique à face centrée (c.f.c), par contre si en réalise l'empilement ABABAB.... on va obtenir un hexagonal compact (hc).

L'empilement se fait de la manière suivante ; en initier par un plan d'empilement des boules aussi compactes que possible nommé plan A. Le choix d'empilement du deuxième plan se fait de telle façon que trois boules de plan A se touchent formant, ainsi un tétraèdre régulier, on le nomme plan B. la différence entre la structure c.f.c et la structure h.c.p est dans le choix du troisième plan d'empilement , c'est à dire, le choix du plan C qui vient au-dessus du plan B puisque il y'a deux manières d'empilement :

- 1) disposer les boules de ce troisième plan aux vides créés par boules du plan A et qui ne sont pas occupés par les boules du plan B, maintenant le cristal sera constitué par empilement ABCABCA..... On vérifiera que cet empilement n'est autre que celui

de boules de rayon  $a\sqrt{2}/4$  d'un cristal c.f.c avec un taux de remplissage=0.74 (volume des boules/volume qu'elles occupent).

- 2) La deuxième manière, on additionne les boules du troisième plan directement sur les centres des sphères de plan A où chaque sphère est tangente à 6 sphères de son plan et à 3 sphères dans chacun des plans supérieur et inférieur. Nous constituons alors un empilement ABABAB..... L'empilement donne un cristal h.c.p avec un taux de remplissage égal à 0.74.

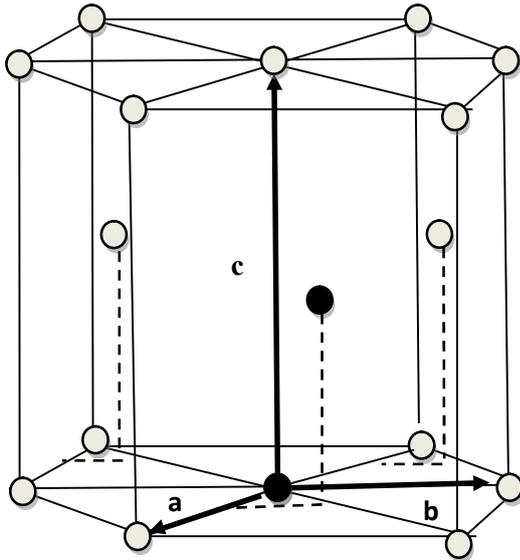
La structure h.c.p ni pas une structure du réseau de Bravais, les vecteurs primitifs de cette structure sont donnés dans le coordonnées cartésiennes par:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\left(\frac{1}{2}\hat{X} - \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{Y}\right) \\ \vec{a}_2 = a\left(\frac{1}{2}\hat{X} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{Y}\right) \\ \vec{a}_3 = c(\hat{Z}) \end{cases}$$

avec  $a$  et  $c$  les paramètres de maille.

Cristal	a(Å)	c	c/a	cristal	a(Å)	c	c/a
Be	2.29	3.58	1.56	Re	2.76	4.46	1.61
Cd	2.98	5.62	1.89	Mg	3.21	5.21	1.61
Sc	2.94	5.27	1.59	Nd	3.66	5.9	1.61
Td	3.6	5.69	1.58	Zn	3.23	5.15	1.59
Pr	3.67	5.92	1.61	Lu	3.5	5.55	1.59

**Tab I-5 :** éléments possédants la structure hexagonale compacte[7, 8].



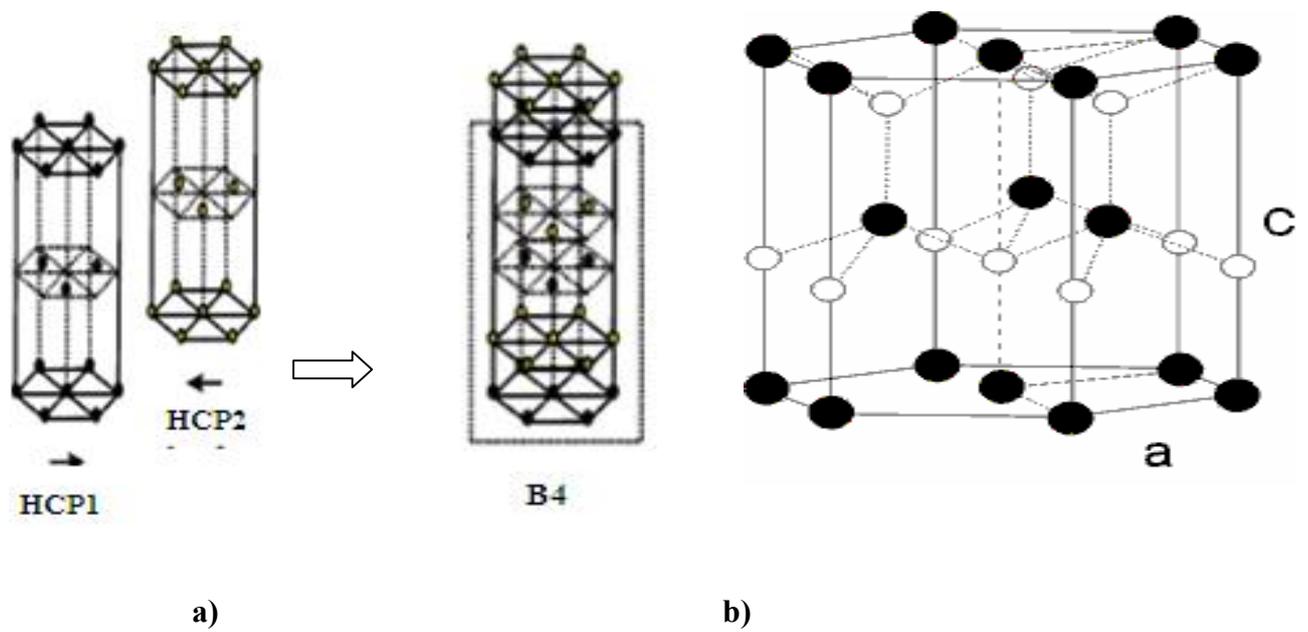
**Figure I-5:** La maille élémentaire comprend deux côtés  $a=b$  séparés par un angle de  $120^\circ$ . L'axe  $c$  est perpendiculaire au plans de  $a$  et  $b$ . Pour une structure hc idéale,  $c=1.633a$ . Les deux atomes de base sont en noir sur la figure.

### I.3.5 Structure wurtzite (B4) :

la structure wurtzite B4 (figure I-6) a les mêmes vecteurs primitifs de la structure h.c.p, la maille primitive contient quatre atomes ; deux atomes de type A localisés en  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$ , et deux atomes de type B localisés en  $\vec{r}_3$  et  $\vec{r}_4$ , avec:

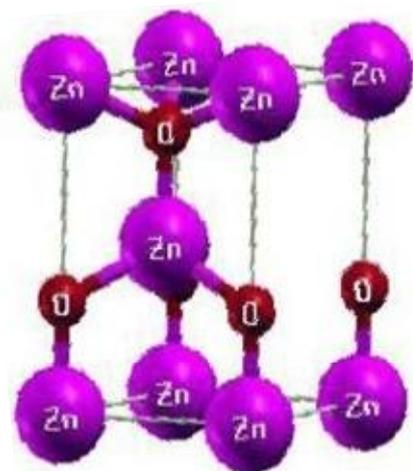
$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{r}_1 = \frac{1}{3}\vec{a}_1 + \frac{2}{3}\vec{a}_2 \\ \vec{r}_2 = \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3, \\ \vec{r}_3 = \frac{1}{3}\vec{a}_1 + \frac{2}{3}\vec{a}_2 + u\vec{a}_3, \\ \vec{r}_4 = \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \left(\frac{1}{2} + u\right)\vec{a}_3 \end{array} \right.$$

On note que  $u$  présente le paramètre interne qui reflète le déplacement entre l'ion positif et l'ion négatif qui vaut idéalement la valeur de 0.375. Le groupe spatial est le  $P6_3mc$



**Figure I-6 :** la structure d'un cristal wurtzite, la figure a) en voit bien la structure B4 induit d'une composition de deux HCP, la figure b) dans la structure wurtzite, chaque atome blanc est entourés de quatre atomes noirs et vice versa, ce qui confirme la coordination de quatre [8].

**Figure I.7 :** Représentation schématique de la structure Wurtzite (B4) du ZnO.



## Références

- [1] Maizia Ahmed, Mémoire de Magister, intitulé « Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Oxydes du Zinc et d'Etain (ZnO et SnO<sub>2</sub>) USTO-MB, Oran, 2013.
- [2] Kühn H., Zinc White, « A Handbook of Their History and Characteristics », vol.1, National Gallery of Art, Washington, p169 (1985).
- [3] F. S. HICKERNELL, « Ultraviolet detectors in thin sputtered ZnO films », Proc. IEEE 64, 631, (1976).
- [4] Teke, A. Teke, A., Özgür, Ü., Doğan, S., Gu, X., Morkoç, H., Nemeth, B, et Everitt, H. O. Phys. Rev. B 70, 195207 (2004).
- [5] E. Baur, J. Tobler, Zeitschr. f. Elektrochem, 6 169(1933).
- [6] I. Soumahoro, Thèse de doctorat. « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées au Oxyde de Yttrium et à l'Yttrium, pour des applications photovoltaïques. », université de Strasbourg, France, 2012.
- [7] C. Kittel, « Physique de l'état solide. » ed. John Wiley Sons, Inc. 7ème ed. (1996).
- [8] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, « Solid State Physics », ed. Holt, Rinehart, and Winston, New York, 1976.
- [9] BOUBRIK-Nacer, mémoire de Magister « Comparaison des effets antireflets du SnO<sub>2</sub> et ZnO utilisés comme couche antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction », Université Mouloud Mammri de TIZI-OUZOU, 2013.
- [10] Stéphane Brochen, Thèse de Doctorat, « Propriétés électriques du ZnO monocristallin », l'université de Grenoble, 2013.

## **CHAPITRE II**

### ***Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT***

## A. II-1: Introduction:

Les premières tentatives ont commencé avec le modèle de Drude [1]. Ce dernier proposa une vision classique de l'électron dont le point de départ est la théorie cinétique des gaz appliquée à l'électron. Cette approche est très instructive et importante. Pauli a apporté une amélioration au modèle de Drude en introduisant la notion de fermions dans son modèle. Puis, Fermi a développé les conséquences du principe d'exclusion de Pauli vers une formule générale de la statistique de particules indépendantes [2].

Partant d'un système mono-électronique à un système multiélectronique, les équations d'états deviennent plus en plus compliqués et difficile à résoudre basant sur des théories cités, et par conséquent il fallait chercher d'autres formalismes qui essaient de décrire mieux les propriétés d'un système, d'où la naissance de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) (Density Fonctionnel Theory) en 1964[3].

La théorie de la densité fonctionnelle « DFT » et les méthodes ab initio qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les progrès considérables dans les dix dernières années, à la fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et un temps de calcul plus ou moins rapide.

## B. II-2: Équation de Schrödinger:

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [4]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter les résultats des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple.

Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{Eq. II-1}$$

$E$  : l'énergie totale du système

$\psi$  : est la fonction d'onde.

$\hat{H}$  : l'hamiltonien de ce système.

Pour un système ayant N noyaux et N électrons. L'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-n} \quad \text{Eq. II-2}$$

où:

$\hat{T}_e$  : l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{T}_n$  : l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{V}_{e-e}$  : l'énergie d'interaction électron-électron.

$\hat{V}_{e-n}$  : l'énergie d'interaction noyau-électron.

$\hat{V}_{n-n}$  : l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être.

décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faudrait faire des approximations.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies, reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur deux niveaux:

- L'approximation de Born-Oppenheimer.
- Approximation des électrons indépendants.

### C. II-2-1 :L'approximation de Born-Oppenheimer:

L'approximation de Born-Oppenheimer est la première approximation utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes contenant plusieurs électrons.

Selon Born et Oppenheimer [5], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme étant la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.2) devient :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} \quad \text{Eq. II-3}$$

La fonction d'onde du système; solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante:

$$\psi(R, r) = \psi_n(R) \cdot \psi_e(r) \quad \text{Eq. II-4}$$

où:

$\psi_n$  : est la fonction d'onde nucléaire.

$\psi_e$  : est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont celles de Hartree [6] et Hartree-Fock [7] basées sur l'hypothèse des électrons libres.

## 1. II-2-2 : Approximation des électrons indépendants

### a) II-2-2-1 : Approximations de Hartree 1928

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants [8]. En tenant compte de cette approximation, le système à  $n$  électrons devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélations et sans spin, chaque électron est indépendamment soumis à un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux du système.

De ce fait, la fonction d'onde du système électronique s'écrit comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques:

$$\psi(r) = \prod_{i=1}^{i=n} \psi_i(r_i) \quad \text{Eq. II-5}$$

Dans ce modèle simplifié, on traite chaque électron individuellement. L'équation de Schrödinger à  $n$  électrons se ramène à  $n$  équations de Schrödinger à un électron:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(r_i, R) + V_H(r_i, r_j) \right] \psi_i(r_i) = E \cdot \psi_i(r) \quad \text{Eq. II-6}$$

Avec :

$V_{ext}(r_i, R)$  : représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée  $r_i$  et les noyaux de coordonnés  $R$ .

$V_H(r_i, r_j)$  : est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction Coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée  $r_i$  plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées  $r_j$ .

L'approximation de Hartree va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli et surestime nécessairement la répulsion coulombienne puisqu'elle néglige les corrélations. La méthode de Hartree - Fock introduit alors ces effets quantiques désignés sous le nom d'échange.

### b) II-2-2-2 : Approximation de Hartree-Fock (1930)

L'approximation de Hartree-Fock [9] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis l'échange de deux particules [10]. Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \psi_2(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad \text{Eq. II-7}$$

Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car  $\psi$  est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

Afin de chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono électroniques  $\psi_i(r)$  (orthonormées) qui minimisent l'énergie ; il faut résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_X(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad \text{Eq. II-8}$$

Où  $V_{ext}(r)$  est le potentiel externe en  $r$ ,  $V_H(r)$  est le potentiel d'Hartree (défini dans la section précédente) et  $V_X(r)$  est le potentiel d'échange exprimé par :

$$V_X(r) = -\int \frac{\sum \psi_i^*(r') \psi_i(r) \psi_j^*(r') \psi_j(r)}{|r - r'|} d^3r \quad \text{Eq. II-9}$$

L'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde  $\psi$  fait donc apparaître un terme d'échange entre l'électron situé en  $r$  et celui situé en  $r'$ . Ce terme d'échange constitue la différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock. Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique, et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position.

## II-3 : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### II-3-1 : Introduction

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT* : Density Functional Theory) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn 1964 [11] puis Kohn et Sham en 1965 [12]. Elle permet en substance de réduire le problème complexe d'un gaz d'électrons interagissant fortement (en présence de noyaux atomiques), à savoir la description par la mécanique quantique des systèmes physiques réels (non relativistes), au problème plus simple de l'évolution d'un seul électron circulant dans un potentiel effectif non local. C'est le cas de la plupart des études actuelles par calculs premier principe. Historiquement, Hohenberg et Kohn ont dans un premier temps prouvé que l'énergie totale est une fonctionnelle unique de la densité électronique, que la densité électronique minimisant cette énergie était l'état fondamental du système, et que cette densité était exactement celle de l'état fondamental à une particule. En clair, la densité électronique, et non plus la fonction d'onde, suffit à décrire l'état fondamental d'un système. Par la suite, Kohn et Sham ont montré comment il était possible, formellement, de remplacer le problème à plusieurs électrons interagissant par un système exact d'équations auto-cohérentes à un électron. Cela permet de découpler tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation

### II-3-2 : La densité comme variable naturelle

La densité électronique est définie comme l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde sur les coordonnées de spin de tous les électrons et sur toutes les variables d'espace, Excepté une [13] :

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{\sigma=1}^N \int \Psi_i^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N \quad \text{Eq.II-10}$$

Les occupations électronique du système étant exprimées par :  $N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$  Eq.II-11

$\rho(\vec{r})$  est une observable mesurée par la diffraction de rayon X

### II-3-3 : Le théorème de Hohenberg-Kohn

Même si les noyaux et les électrons peuvent être découplés, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger appliquée à des centaines voire des milliers d'atomes. Un premier pas vers cette résolution s'était produit dès 1920, année où Thomas et Fermi

montrèrent que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [14, 15]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [16].

✓ **Théorème 1 :**

Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique  $\rho(r)$  permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique soit :

$$E = E[\rho(r)] \tag{Eq.II-12}$$

$$E(\rho) = F(\rho) + \int(\rho)V_{ext}(r)dr \tag{Eq.II-13}$$

$$F(\rho) = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \tag{Eq.II-14}$$

$F(\rho)$  : Est une fonction universelle de la densité électronique.

$T$  : Est l'énergie cinétique.

$V_{ee}$  : L'énergie d'interaction électron-électron.

✓ **Théorème 2**

Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel  $V_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N$  donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(\vec{r})$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \tag{Eq.II-15}$$

$\rho$  Est la densité de l'état fondamental. Malheureusement, la fonctionnelle  $F(\rho)$  n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues [17]

**II-3-4 : Théorème de Kohn et Sham**

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 Kohn et Sham [18] mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des  $N$  fonctions d'ondes des particules libres

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad \text{Eq.II-16}$$

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad \text{Eq.II-17}$$

Avec  $T_{KS}$  l'énergie cinétique de Kohn Sham.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(r) | \frac{\nabla^2}{2} | \varphi_i(r) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \varphi_i(r)|^2 \quad \text{Eq.II-18}$$

$E_H(\rho)$  l'énergie d'Hartree.

$$E_H(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)-\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad \text{Eq.II-19}$$

$E_{XC}(\rho)$  l'énergie d'change-corrélation.

Les fonctions d'onde  $\varphi$  sont alors obtenues par la solution d'une équation de type Schrödinger avec un potentiel effectif

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r) \quad \text{Eq.II-20}$$

$$\text{Avec } V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{XC} \quad \text{Eq.II-21}$$

$V_H$  le potentiel de Hartree.

$V_{XC}$  le potentiel d'échange et de corrélatin qui est donne par :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad \text{Eq.II-22}$$

$$V_H = \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho} = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad \text{Eq.II-23}$$

La bonne description de la densité électronique du système de particules devient alors totalement dépendante de la qualité de la fonctionnelle et de sa partie échange-corrélation. D'une part cette fonctionnelle va permettre de prendre en compte l'énergie d'échange d'Hartree-Fock et d'autre part elle va prendre en compte l'énergie de corrélation entre les électrons.

### II-3-5 : Fonctionnelles d'change et corrlation

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [19]

### ❖ II-3-5-1 : Approximation de la densité locale

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho(r)]$  Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA). dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [20].

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad \text{Eq.II-24}$$

Où  $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité  $[\rho(\vec{r})]$ . En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point  $r$ , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité  $[\rho(\vec{r})]$ .

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour des systèmes faiblement inhomogènes, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental.

### ❖ II-3-5-2 : Approximation de Gradient généralisé :

La plupart des corrections apportées à la LDA sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité  $\rho(\vec{r})$  à travers son gradient  $\nabla\rho(r)$ , dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients s'écrivent de la forme générale suivante [21] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r)) \rho(r) dr \quad \text{Eq.II-25}$$

Il existe de très nombreuses formes de  $F_{xc}$ , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [22], Perdew et Wang (PW91) [23] et Perdew, Burke et Ernzerhof [24]

## 2. II-3-6 : Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Récemment [25], Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Beck et Johnson (BJ) [26], qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte des atomes c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont montré que ce potentiel améliore la description des bandes de gap que les potentiels LDA/GGA [25]. Cependant, l'utilisation de potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de LDA, donne, toujours

des énergies de gap sous-estimé. Pour son amélioration Tran et Blaha [27] ont introduit une simple modification sur le potentiel de BJ original. Pour obtenir des résultats comparables avec l'expérience. Le potentiel BJ modifié (mBJ) par Tran et Blaha [27] est donné par la formule :

$$U_{x\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x\sigma}^{BR}(r) + (c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{Eq. II-26}$$

Où  $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2$  la densité des électrons  $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^* \cdot \nabla \Psi_{i,\sigma}$  la densité de l'énergie cinétique

$$U_{x\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left( 1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad \text{Eq. II-27}$$

le potentiel de Beck- Rossel [28] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.  $x_{\sigma}$  dans l'équation (II.31) est déterminé à partir de  $\rho_{\sigma}(r), \nabla \rho_{\sigma}(r), \nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$ , et  $t_{\sigma}$ , et ensuite  $b_{\sigma}$  a été calculé avec la relation :

$$b_{\sigma}(r) = \left[ \frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. II.28}$$

L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

Dans l'équation (II. 30),  $c$  a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{\nabla \rho(r)}{\rho(r)}$  [04] :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. II-29}$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètre libre ( $\alpha = 0.012$  (son dimension) et  $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$ ) et  $V_{cell}$  est le volume de la maille unitaire [10].

le potentiel d'échange mBJ a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k [28].

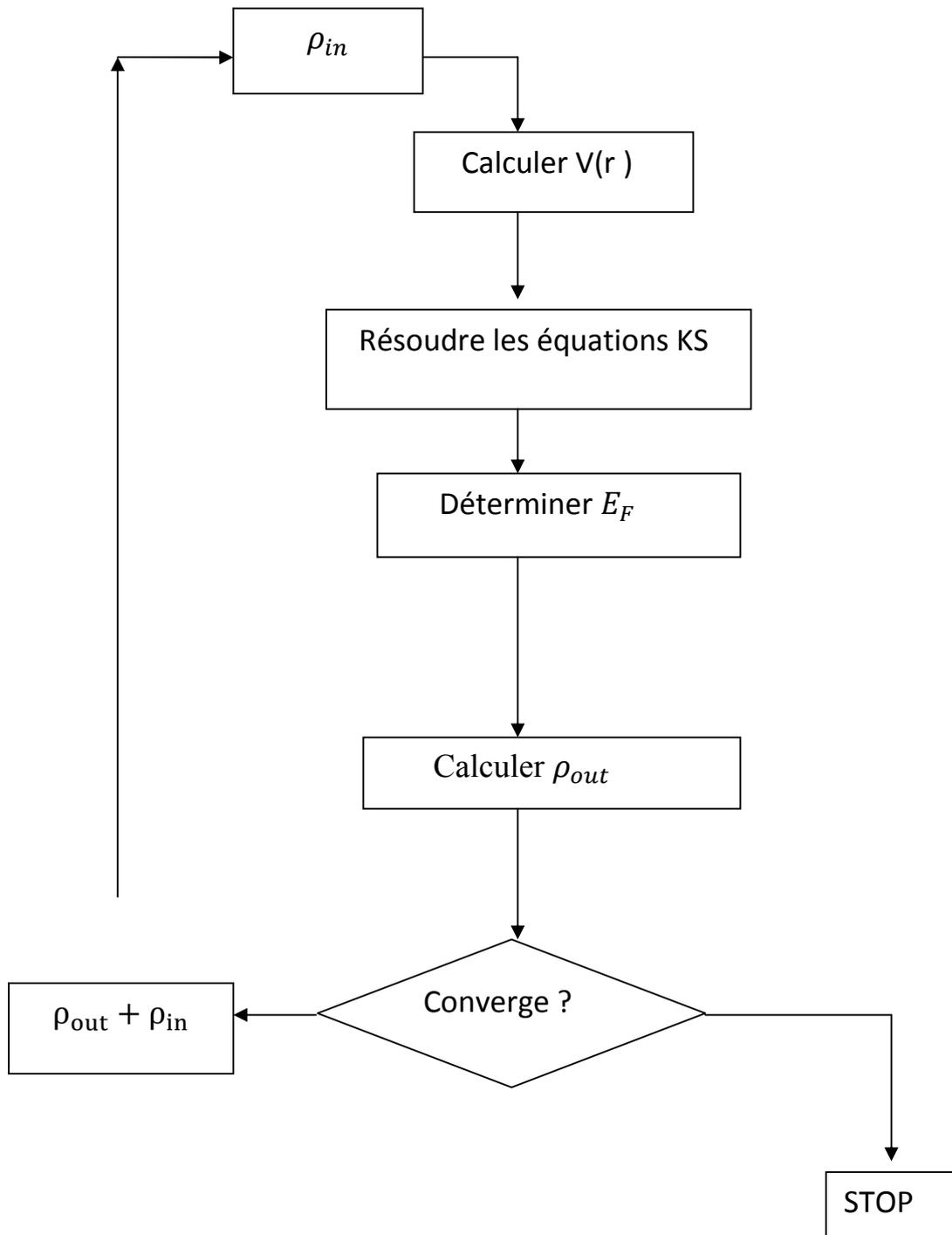


Figure II.1 Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## II- 4 - la densité DFT:

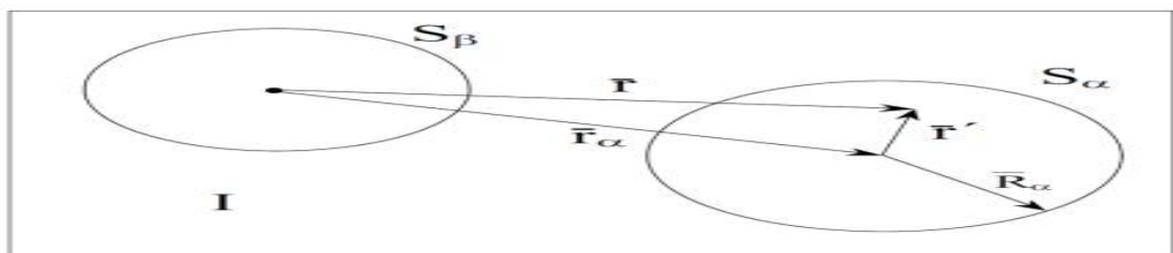
Il y a plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT qui peuvent être adoptées dans l'étude des propriétés des matériaux. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes - électrons) soit en introduisant leur contribution dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudo- potentiel). Parmi ces méthodes, celle utilisée dans nos calculs : la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" FP LAPW [29].

### II-4-1 : Méthode des ondes planes augmentées APW

Cette méthode APW « Augmented Plane Waves » fut introduite par Slater (1937), elle est basée sur l'idée suivante:

Dans un atome, les électrons de la région loin du noyau sont plus ou moins libres, et les fonctions d'onde sont décrites par des ondes planes. Cependant dans la région proche du noyau les électrons se comportent exactement comme ils sont dans un atome libre donc les fonctions d'ondes dans ce cas sont décrites par des fonctions atomiques. D'après cette idée on peut diviser l'espace d'un atome en deux régions [30]:

Région autour de chaque atome représenté par une sphère appelée : Sphère Muffin Tin MT, ( $s_\alpha$ ) (Figure III-1) de rayon  $R_\alpha$  ; Région de l'espace restant en dehors de la sphère (I) appelée région interstitielle (Figure II-2).



**Figure II.2:** Division d'une maille élémentaire de deux atomes en deux régions Muffin Tin  $s_\alpha, s_\beta$  et région interstitielle  $I$

Donc la fonction d'onde est définie par l'équation suivante [30]:

$$\Phi_{\vec{K}}(\vec{r}, \varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{K} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in V \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{K} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', \varepsilon) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad \text{Eq. III-1}$$

Où  $V$  représente le volume de la maille élémentaire,  $\vec{K}$  et  $\vec{K}$  représentent respectivement le vecteur de la zone de Brillouin et le vecteur du réseau réciproque, et le vecteur  $\vec{r}'$  de longueur  $r'$  représente la position à l'intérieur des sphères donnée par rapport au centre de chaque sphère c'est-à-dire  $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{r}_\alpha$

$Y_{lm}(\hat{r}')$  sont les harmonique sphériques où  $\hat{r}'$  indique la longueur  $r'$  et l'angle  $\theta'$  de  $r'$  direction de, en cordones sphériques.  $A_{lm}^{\alpha, \vec{K} + \vec{K}}$  est le coefficient correspondant à l'onde plane, et  $u_l^\alpha(r', \varepsilon)$  sont les solutions numérique de la partie radial de l'équation Schrödinger dans un potentiel sphérique donné pour une énergie particulière. Pour que la fonction d'onde soit continue sur la surface des sphères, nous devons considérer que l'onde plane en dehors de la sphère Muffin Tin correspond à la fonction à l'intérieur de la sphère, sur toute la surface. Pour rendre ce concept possible, nous développons l'onde plane en harmoniques sphériques de l'origine de la sphère  $\alpha$  :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{K} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{K} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{K} + \vec{K}| r') Y_{l,m}^*(\vec{K} + \vec{K}) Y_{lm}(\hat{r}') \quad \text{Eq. II-30}$$

Où  $j_l$  est la fonction Bessel de l'ordre  $l$ . Nous écrivons cette équation aux limites de la sphère ( $r' = R_\alpha$ ) pour qu'elle correspond à la "lm" partie de l'équation

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{K} + \vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{K} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(R_\alpha, \varepsilon)} j_l(|\vec{K} + \vec{K}| R_\alpha) Y_{l,m}^*(\vec{K} + \vec{K}) \quad \text{Eq. II-31}$$

Cette équation définit uniquement  $A_{lm}^{\alpha, \vec{K} + \vec{K}}$  même si est encore indéfini. Dans l'équation, il existe un nombre infini de termes donc nous devons utiliser un nombre infini de  $A_{lm}^{\alpha, \vec{K} + \vec{K}}$ .

Pour déterminer les états propre  $\Psi_{\vec{K}}^n(\vec{r})$  il faut d'abord détermine la valeur propre de l'énergie  $\varepsilon$  de cet états pour cela nous sommes obligés de supposer que  $\varepsilon = \varepsilon_{\vec{K}}^n$  ce qui permet de déterminer la bass APW et de construire les éléments de la matrice de l'hamiltonien dont  $\varepsilon_{\vec{K}}^n$  est la solution, sinon nous devons proposer une autre valeur jusqu'à l'obtention de la racine appelée  $\varepsilon_{\vec{K}}^{n=1}$  la même procédure se répète pour  $\varepsilon_{\vec{K}}^{n=2}$ .

Les problèmes de la méthode APW sont dus aux difficultés rencontrées dans la détermination des facteurs  $u_1^\alpha(r', \varepsilon)$  de la fonction de l'état propre recherché de l'équation (III-1) correspondant à une valeur d'énergie  $\varepsilon_{\vec{K}}^n$ , sachant que cette énergie est inconnue. Pour résoudre ce problème il faut déterminer  $u_1^\alpha(r', \varepsilon)$  pour des énergies connues [30].

## II-4-2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisés LAPW:

Plusieurs solutions du problème posé par la méthode APW ont été mises au point, la première solution qui a vraiment réussi est le concept de linéarisation introduit par Anderson [31- 32].

Cette méthode est appelée la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearised Augmented Plane Waves LAPW). Par cette méthode on peut déterminer la valeur des  $u_1^\alpha$  au voisinage d'une énergie en utilisant un développement de Taylor :

$$u_1^\alpha(r', \varepsilon_{\vec{K}}^n) = u_1^\alpha(r', \varepsilon_0) + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\vec{K}}^n) \dot{u}_1^\alpha(r', \varepsilon_0) + 0(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\vec{K}}^n)^2 \quad \text{Eq. II-32}$$

$$\text{Avec :} \quad \dot{u}_1^\alpha(r', \varepsilon_0) = \left. \frac{\partial u_1^\alpha(r', \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_0} \quad \text{Eq. II-33}$$

Pour définir la base LAPW nous remplaçons les deux premiers termes de ce développement dans l'équation de la base APW pour une énergie  $\varepsilon_0$  fixe

$$\Phi_{\vec{K}}^{\bar{K}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{K} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha, \vec{K} + \vec{K}} u_1^\alpha(r', \varepsilon_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{K} + \vec{K}} \dot{u}_1^\alpha(r', \varepsilon_0)) Y_{lm}(\hat{r}) & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad \text{Eq. II-34}$$

Afin de déterminer à la fois  $A_{lm}^{\alpha, \bar{K}+\bar{K}}$  et  $B_{lm}^{\alpha, \bar{K}+\bar{K}}$ , nous considérons que la fonction à l'intérieur de la sphère correspond à l'onde plane, en utilisant une équation similaire à l'équation et sa dérivée radiale. Pour avoir la définition finale de la base LAPW nous supposons une description d'un état propre  $\Psi_{\bar{K}}^n$  qui possède un caractère principal ( $l = 1$ ) de l'atome  $\Xi$ , cela signifie que dans le développement LAPW de cet état, le coefficient  $A_{(l=1)m}^{\alpha, \bar{K}+\bar{K}}$  est large, donc pour minimiser ces coefficients, il est intéressant de choisir  $\varepsilon_0$  proche du centre de la bande p, dans ce cas le terme d'énergie  $0(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\bar{K}}^n)^2$  de l'équation reste faible. Donc on peut répéter cette étape pour chaque cas de  $l$  (les états s, p, d et f jusqu'à  $l=3$ ) et pour chaque atome. Par la suite nous devons choisir un ensemble  $\varepsilon_{1,l}^\alpha$  jusqu'à  $l=3$  pour avoir la définition finale de LAPW [30] :

$$\Phi_{\bar{K}}^n(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\bar{K}+\bar{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha, \bar{K}+\bar{K}} u_l^\alpha(r', \varepsilon_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \bar{K}+\bar{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', \varepsilon_{1,l}^\alpha)) Y_{lm}(\hat{r}) & \vec{r} \in s_\alpha \end{cases} \quad \text{Eq. II-35}$$

### II-4-3 : Méthode des onde planes augmentées linéarisée LAPW à potentiel complet FP-L

La méthode FP-LAPW « Full Potential Linéarisée Augmentée Plane Waves » est une amélioration de la méthode LAPW, elle représente une technique de résolution de l'équation de Poisson qui sert à déterminer le potentiel de corrélation. Cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT défini comme suit [33]:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\bar{K}} V_{\bar{K}} e^{i\bar{K}\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\hat{r}) & \vec{r} \in s_\alpha \end{cases} \quad \text{Eq. II-36}$$

Et les fonctions de base de cette méthode à l'intérieur de la sphère MT, sont définies par la méthode LAPW comme une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r})$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r})$ .

### II-5-1 : Le code Wien2k et la méthode FP-LAPW

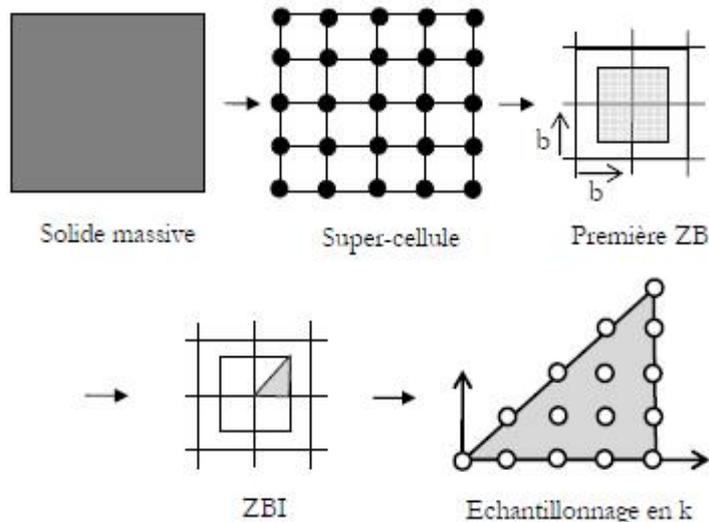
Le code Wien2K consiste de plusieurs programmes indépendants écrit en Fortran90, ou ils sont liés entre eux par C-shell scripts dont l'environnement adéquat est Unix/Linux, il peut supporter 100 atomes par cellule dans une machine qui utilise 1-2 Gbites de RAM. Il y'a la possibilité de lancé des



## II-5-2 : Considérations techniques du WIEN2k

### III-5-2-1 : Echantillonnage de la zone de Brillouin

A priori le nombre de vecteurs  $k$  appartenant à la zone de Brillouin est très grand car il correspond au nombre de cellules du cristal de l'ordre du nombre d'Avogadro. Il en résulte que formellement le nombre d'états propres de l'Hamiltonien est infiniment grand. Afin de réduire le coût numérique du calcul de la densité et comme les solides sont caractérisés par des structures périodiques, on les réduit en super-cellule, pour faire le calcul ab initio. Cette dernière sera transformée dans le réseau réciproque contenant la première Zone de Brillouin (ZB) caractérisée par le vecteur d'onde  $k$ . Par opérations de symétrie, la première zone de Brillouin sera réduite en une Zone de Brillouin irréductible (ZBI). Et finalement, cette (ZBI) sera échantillonnée en un certain nombre de points  $k$ . La figure II.4 illustre schématiquement ces étapes de réduction [33].



**Figure II.4** : Approche d'échantillonnage utilisée pour le traitement des solides

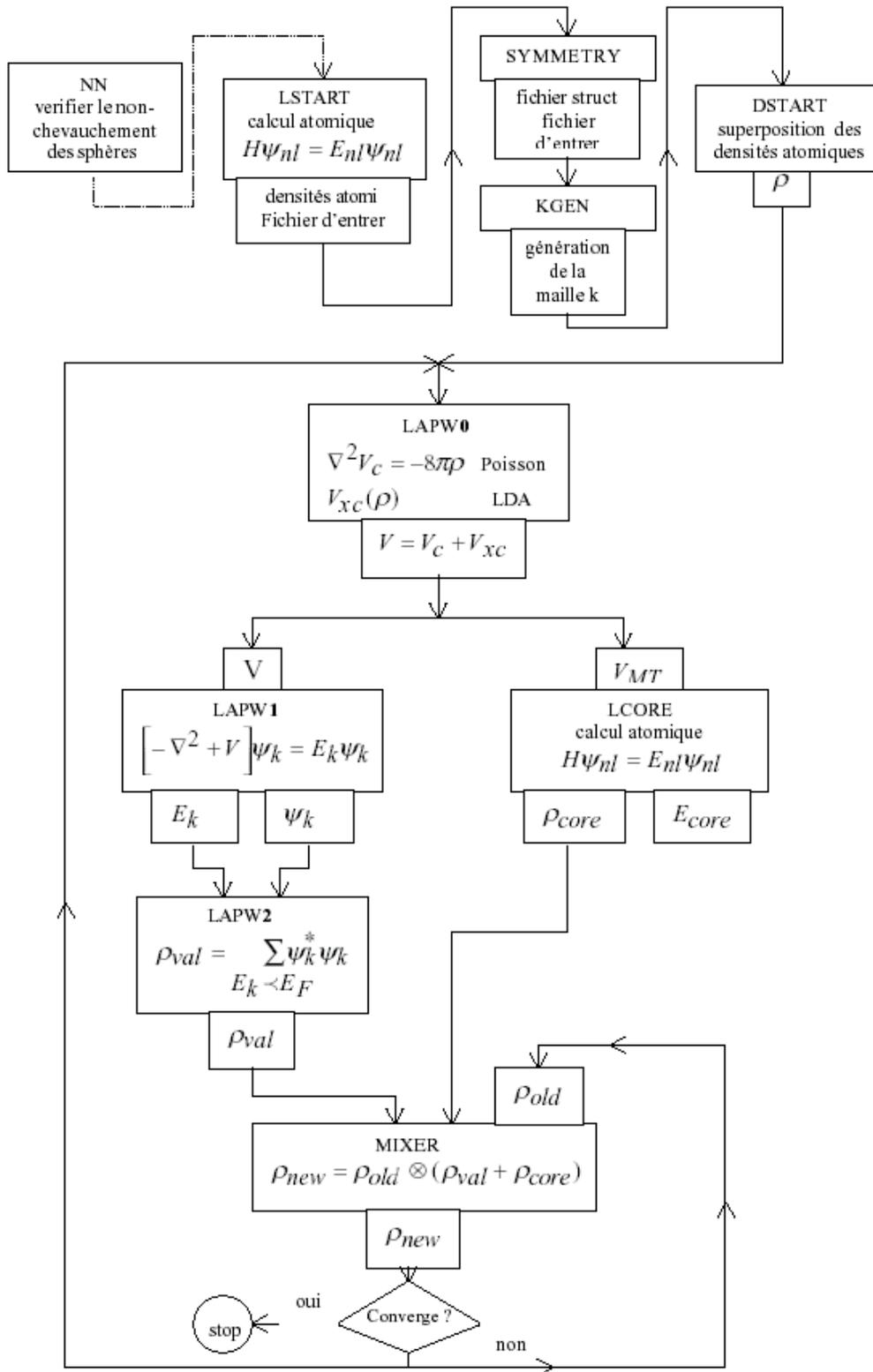
Donc l'échantillonnage des points  $k$  consiste à diviser la zone IZB en petits volumes pour effectuer numériquement l'intégration. Différentes méthodes ont été proposées pour pratiquer l'intégration dans la zone de Brillouin comme les méthodes de Chadi et Cohen [35], de Joannopoulos et Cohen [36], d'Evarestov et Smirnov [37] ou celle de Monkhorst et Pack [38]. C'est la dernière méthode que'on utilise dans nos calculs. La méthode est constituée d'un échantillonnage dans les trois directions de l'espace de la zone de Brillouin. Nous utiliserons un échantillonnage  $k_1 \times k_2 \times k_3$  dont certains points pourront

être équivalents suivant les symétries de la cellule. En effet, un échantillonnage deux fois plus fin dans l'espace réciproque revient à considérer une maille deux fois plus grande dans l'espace réel. L'augmentation du nombre  $N$  de points  $k$  correspond à une opération linéaire en temps de calcul. L'augmentation de la taille de la cellule qui est une opération d'ordre  $N^3$ .

### II-5-2-2 L'algorithme du WIEN2K:

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés suivant une architecture séquentielle ou parallèle. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du WIEN2k sont illustrés dans le diagramme donné par la Figure II-5. La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Cette étape effectuée par la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite de sous-programmes.

- **NN** : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.
- **LSTART**: il permet de générer les densités atomiques. Il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
- **SGROUP**: détermine le groupe spatial (space group) de la structure définie dans le fichier `cas.struct`, qui correspond en sortie au fichier `cas.struct-sgroup`.
- **SYMMETRY**: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN**: génère une maille de points  $K$  dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (I.Z.B.). On spécifie le nombre des points  $K$  dans la première Z.B.
- **DSTART**: Il génère une densité de départ pour le cycle self consistent field (SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART



**Figure II-5** : Schéma du code WIEN2k.

- Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle qui peut être invoqué par la commande de ligne *run\_lapw*, et s'inscrit dans les étapes suivantes :
- **LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.
- **LAPW1** : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2**: il calcule l'énergie de Fermi, les expansion des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- **LCORE**: Calcule les états du cœur et les densités.
- **MIXER**: Mélange les densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur)

## II-7 : Interface graphique du code Wien2K :

The image shows the graphical user interface of the Wien2K code. On the left is a sidebar menu with the following categories and items:

- **Structure generator**
  - *spacegroup selection*
  - *import cif file*
- **step by step initialization**
  - *symmetry detection*
  - *automatic input generation*
- **SCF calculations**
  - *Magnetism (spin-polarization)*
  - *Spin-orbit coupling*
  - *Forces (automatic geometry optimization)*
- **Guided Tasks**
  - *Energy band structure*
  - *DOS*
  - *Electron density*
  - *X-ray spectra*
  - *Optics*

The main window is titled "StructGen™" and shows the following information:

- Session: TIC  
/area51/pblaha/lapw/2005-june/TIC
- You have to click "Save Structure" for changes to take effect!
- Save Structure button
- Title: TIC
- Lattice: Type: F
- Spacegroups from Bilbao Cryst Server
- Lattice parameters in Å:
  - a=4.3280000381 b=4.3280000381 c=4.3280000381
  - α=90.000000 β=90.000000 γ=90.000000
- Inequivalent Atoms: 2
- Atom 1: Ti Z=22.0 RMT=2.0000 remove atom
- Pos 1: x=0.00000000 y=0.00000000 z=0.00000000 remove add position
- Atom 2: C Z=6.0 RMT=1.9000 remove atom
- Pos 1: x=0.50000000 y=0.50000000 z=0.50000000 remove add position

Figure II-6 : Interface graphique du code wien2K[38].

## Références

- [1] H.Mathieu, « Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques », ed. Masson, Paris, 1996
- [2] Ludwig Boltzmann, « Leçons sur la théorie des gaz », Paris Gauthier-Villars, 1902 (partie1)-1905(partie2), edi. Jacques Gabay (1987).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [4] F. Bassani and G. PastoriParravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, (1927) 457.
- [6] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, (1928) 89.
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [8] Hartree D R, *Proc. Camb. Phil. Soc* 24(1928) 89-110. 05
- [9] Souheyla MAMOUN. These Doctora, Etude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) stœchiométrique. L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE. (2013)
- [10] Fock V, *Z. Phys.* 61(1930) 126-148.
- [11] P.Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [12] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [13] R. Parr and W. Yang, in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, (1989).
- [14] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, **6**, 602 (1927).
- [15] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [17] Mazari Samia. Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de la famille des chalcogénures de calcium  $\text{CaX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$  et  $\text{Te}$ ). Université Mohamed Boudiaf-Msilla .soutenu 26/06/2019.
- [18] P. Hohenberg , W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.

- [19] A.ROUABHIA, Thèse de Magister “ Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites  $Fe_3MC$  ( $M= Zn, Al, Ga, \text{ et } Sn$ )”. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [20] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [21] V. Sahni, Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation. , New York.
- [22] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour,” Phys. Rev. A **38** (1988) 3098.
- [23] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” Phys. Rev. B **45** (1992) 13244.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [25] Tran F, Blaha P and Schwarz K, J. Phy. Condens. Matter **19**(2007) 196208.
- [26] Becke A D and Johnson E R, J. Chem. Phys. **124**(2006) 221101.
- [27] Tran F and Blaha P, Phys. Rev. Lett. **102**(2009) 226401.
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [30] S. Cottenier. Density Functional Theory and the Family of (L) APW -methods: a step-by-step introduction.
- [31] K.schwarz,P.Blaha,G.K.H.Madsen.Comp.Phys.com.**147**(2002)..
- [32] P.Blaha, Institute of Materials Chemistry, TU Vienne, Australia.
- [33] Souheyla MAMOUN. These Doctora, Etude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium ( $LiNbO_3$ ) stœchiométrique. L’UNIVERSITÉ DE LORRAINE. (2013)
- [34] <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>, date de consultation 01/09/2017.
- [35] D. J. Chadi et M. L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [36] J. D. Joannopoulos et M. L. Cohen, J. Phys. C **6**, 1572 (1973).

[37] R. A. Evarestov et V. P. Smirnov, *Phys. Status Solidi* 119, 9 (1983).

[38] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976)

## ***CHAPITRE III***

### ***RESULTATS & DISCUSSION***

### III.1. Introduction:

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats les propriétés structurales, électroniques et optiques de ZnO pur, dans les phases: rocksalt (B1), CsCl (B2), zinc blende (B3) et wurtzite (B4) dans le cadre de la DFT. Les calculs ont été réalisés à l'aide du code wien2k en utilisant la méthode FP-LAPW avec les deux approximations ; la GGA, la LDA avec la correction mbj.

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs relativistes en utilisant la méthode

FP-LAPW. Une application réussie de cette méthode est **(implémentée dans le code)** Wien-2K, développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [1]. Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est divisée en deux régions figure (II.1)

i. Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT (RMT: le rayon de la sphère Muffin-tin le plus petit).

ii. la région interstitielle (la région qui reste).

Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes :

1. L'approximation de la densité locale (LDA ; Local Density Approximation), paramétrisée par Ceperley et Alder [2].
2. L'approximation du gradient généralisé (GGA ; Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehof [3].

Un calcul **auto cohérent** des solutions des équations de Kohn et Sham est réalisé. Les fonctions de base sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères

muffin -tin) et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Dans la région muffin- tin le

développement radial en  $l$  du potentiel non – sphérique et de la densité de charge est effectué

jusqu'à la valeur  $l_{max} = 10$ .

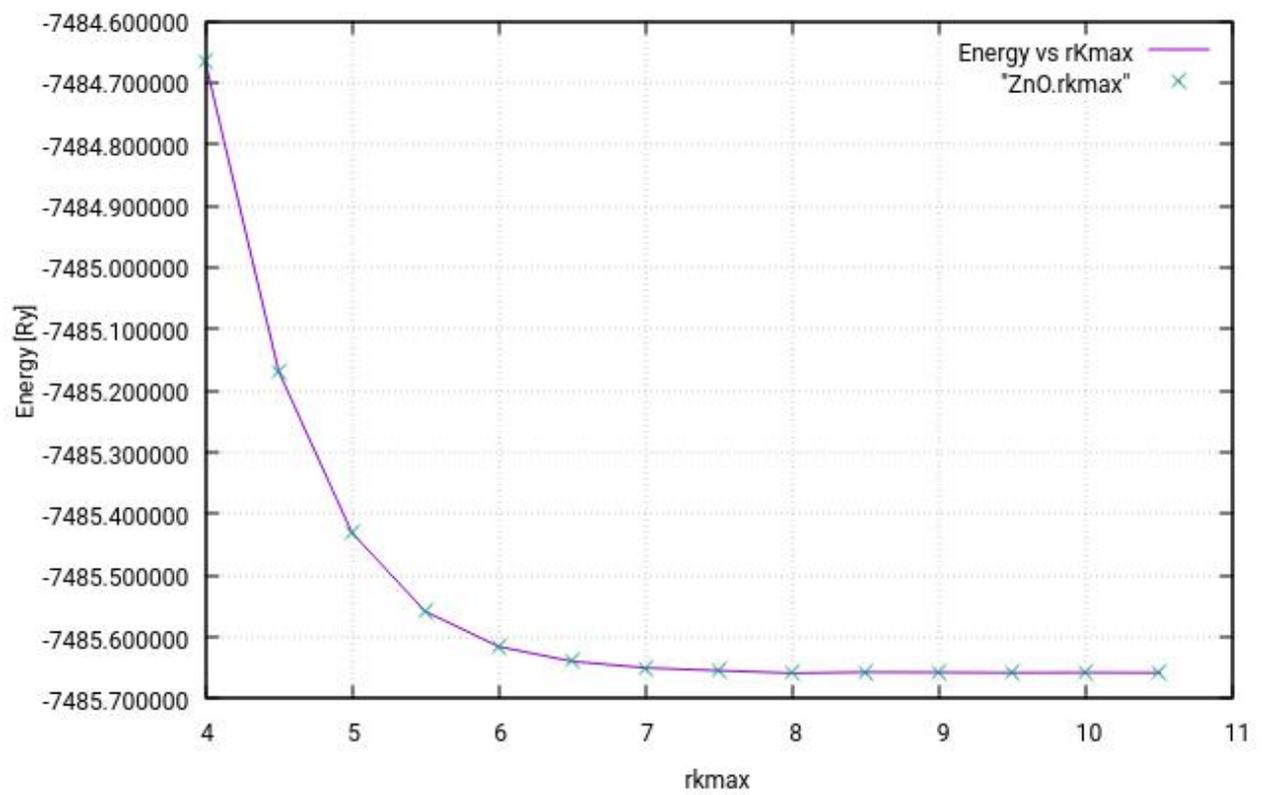
Nous avons pris comme oxydes métalliques des semi conducteurs, Le ZnO présente des caractéristiques physiques importantes, telle que la largeur de leurs bandes interdites qui leurs réservent une grande application dans le domaine de l'optoélectronique et les photovoltaïques. L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés physiques de ce composé.

Constantes atomiques		a	b	c
Valeur (Å)	La structure Wurtzite(B4).	3.258	3.258	5.220
	la structure zinc blende ZnS (B3)	4.62	4.62	4.62
	la structure CsCl (B2).	-	-	-
	la structure Rocksalt NaCl(B1).	4.271	4.271	4.271

Tableau III.1. Valeurs expérimentales des constantes du réseau [b].

### III.2. Test de convergence:

Pour estimer un bon nombre de k points, et des Rmt adéquats, Nous avons effectué les tests de convergence pour les cinq structures ZnO «Wurtzite(B4)- ZnO, zinc blende(B3)- ZnO, NaCl(B1)- ZnO, et CsCl(B2)- ZnO ». L'énergie totale a été calculée en utilisant le approximations GGA. La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux Rmt\*Kmax sont donnée dans les figures [(III-1a) ; (III-1b) ; (III-2a) ; (III-2b) ; (III-3a) ; (III-3b) ; (III-4a) ; (III-4b) ; (III-5)], respectivement, pour WZ-ZnO, ZB- ZnO, NaCl- ZnO, CsCl- ZnO Rmt\*Kmax pour le WZ-ZnO, zinc blende-ZnO, NaCl-ZnO, CsCl – ZnO suffisent pour avoir une bonne convergence.



**Figure (III-1a):** La variation de l'énergie totale en fonction du  $R_{mt} \cdot K_{max}$  pour ZnO dans la structure Wurtzite(B4).

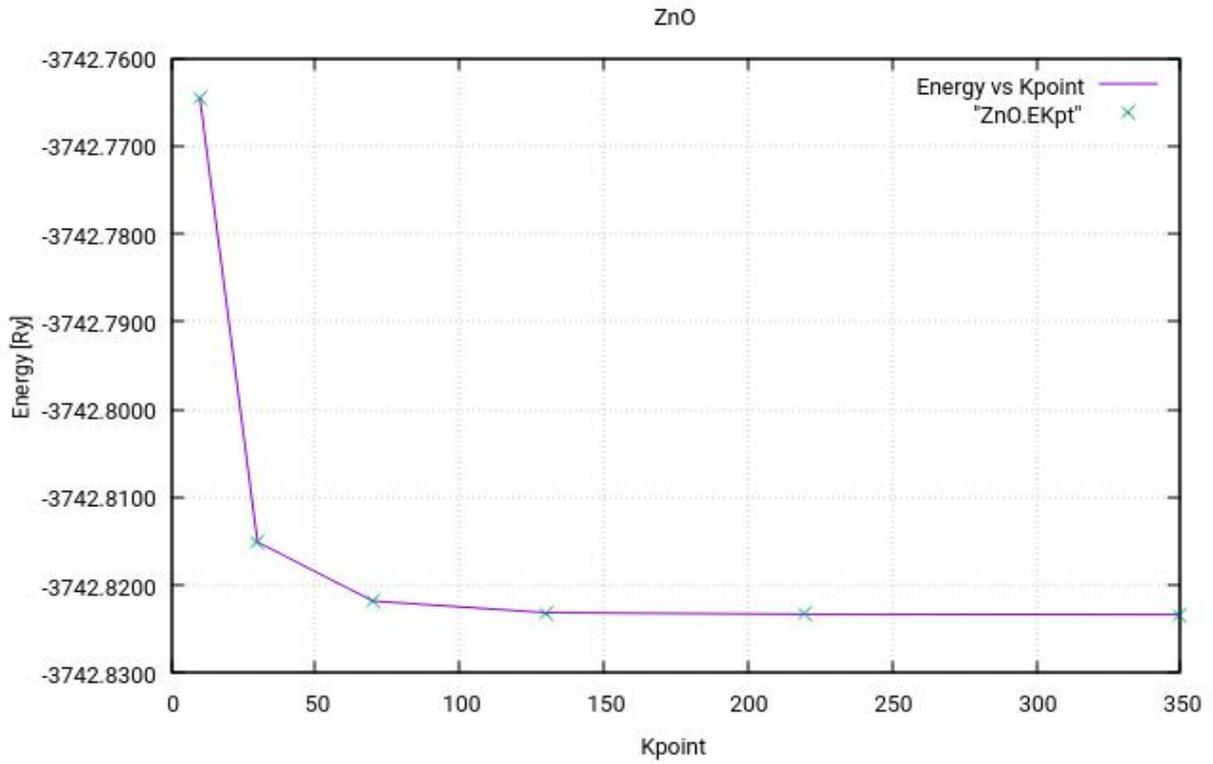


Figure (III-1b) : La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux  $k$  pour ZnO dans la structure Wurtzite(B4).

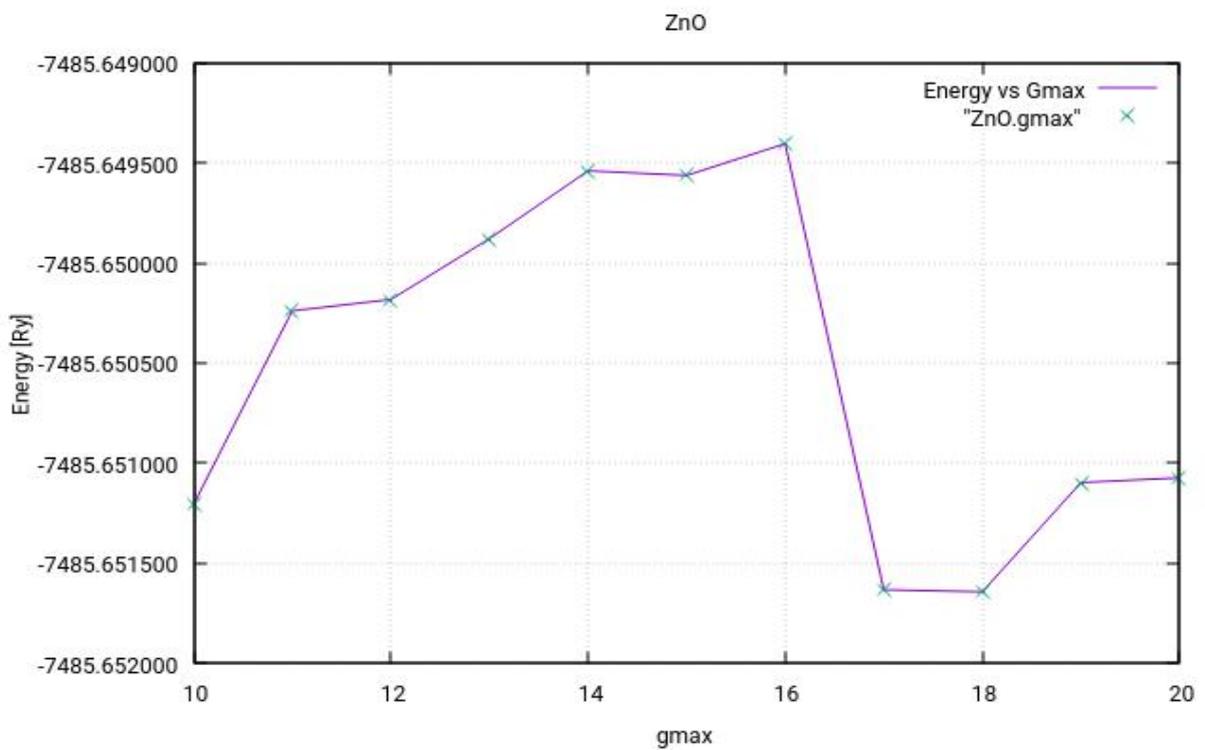


Figure (III-1c) : La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre  $G_{max}$  pour ZnO dans la structure Wurtzite(B4).

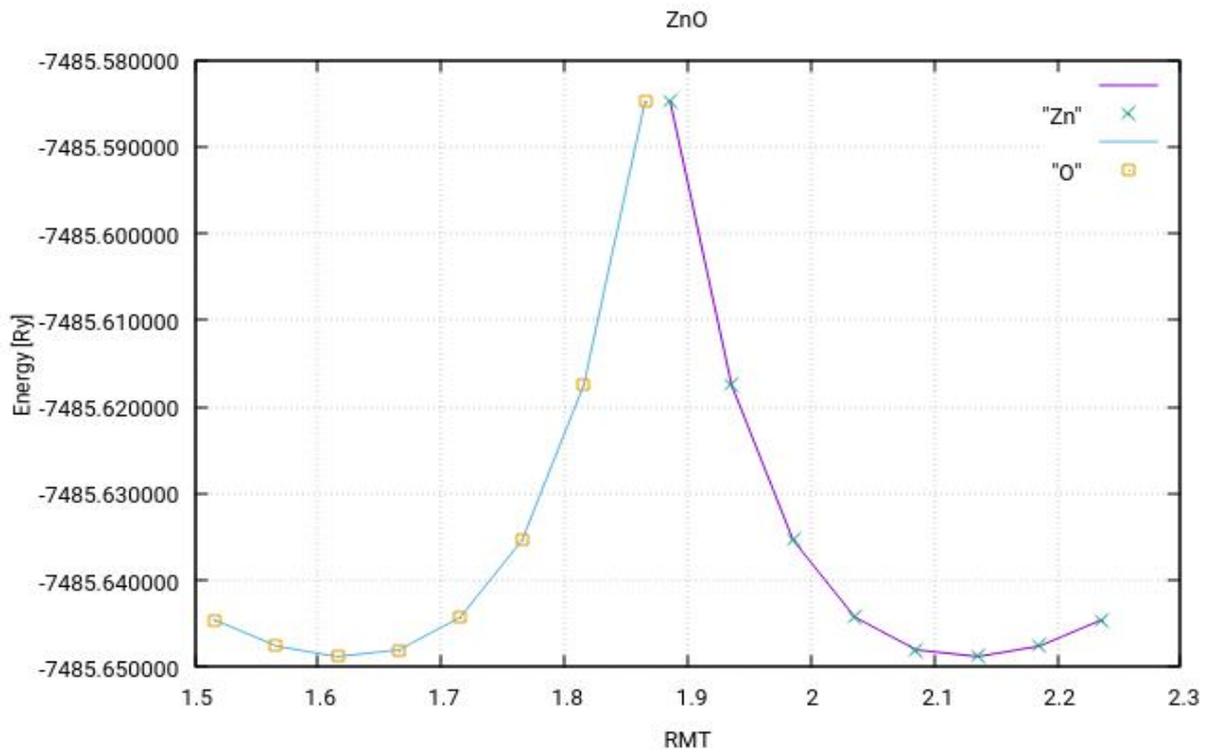


Figure (III-1d) : La variation de l'énergie totale en fonction du nombre des Rmt pour ZnO dans la structure Wurtzite(B4).

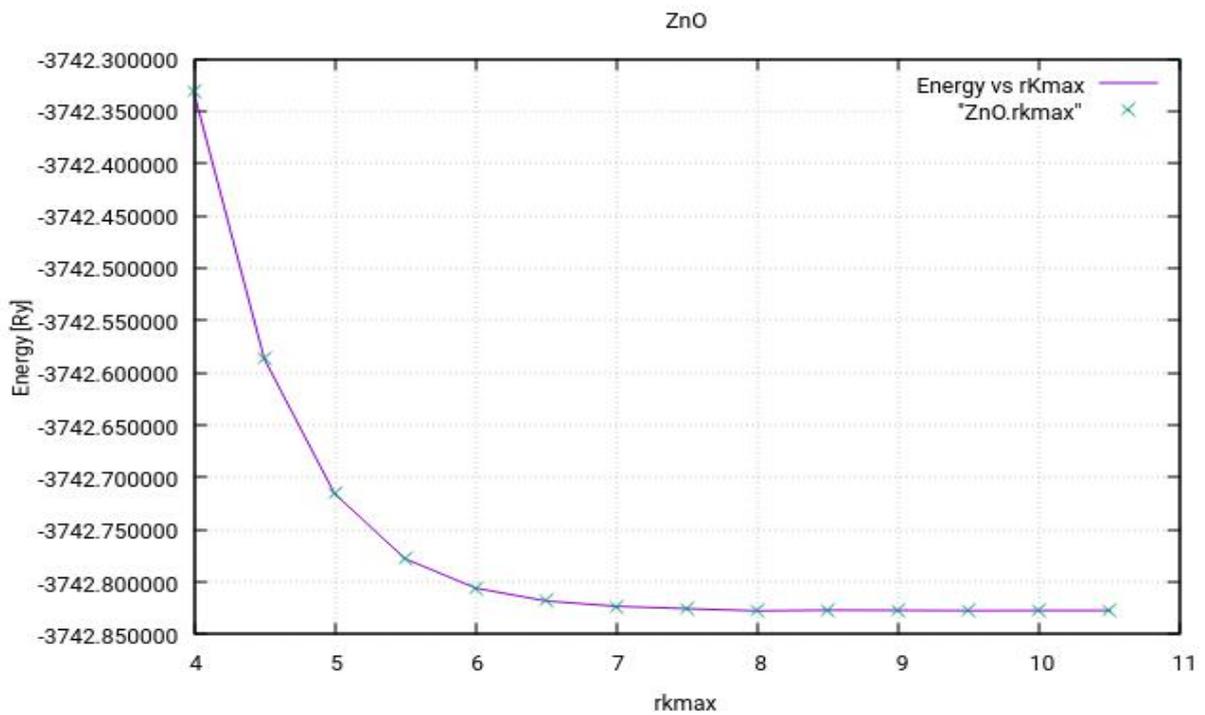
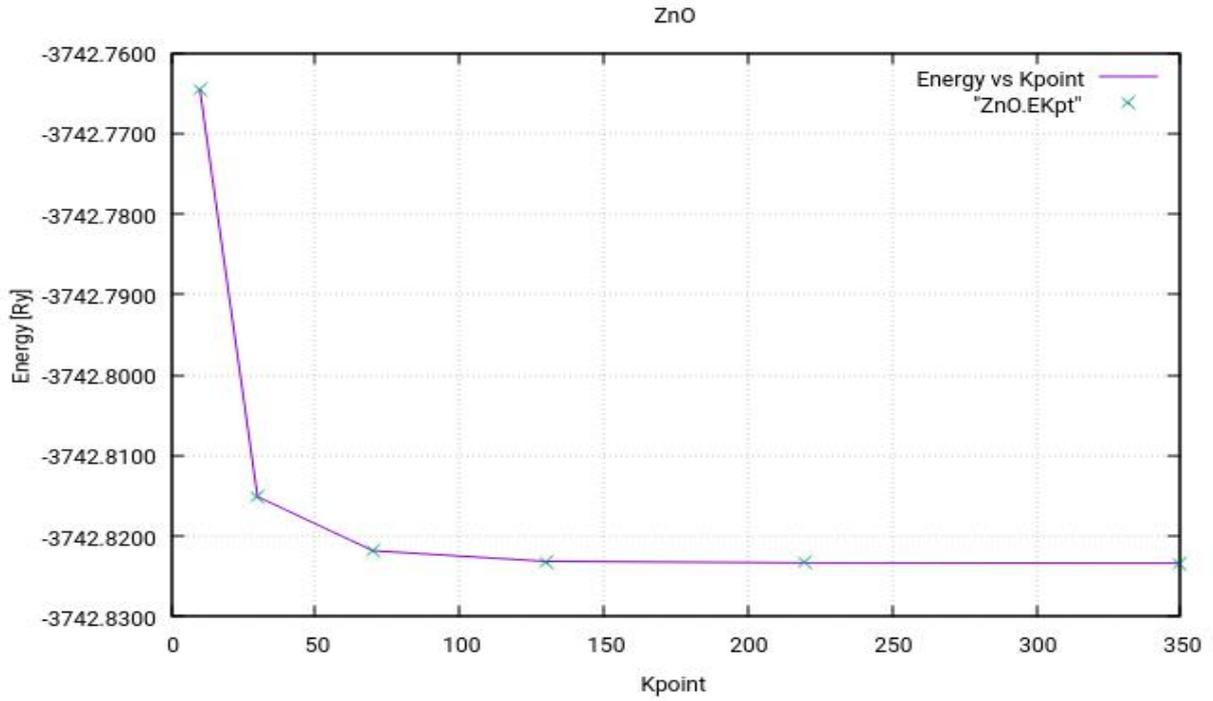
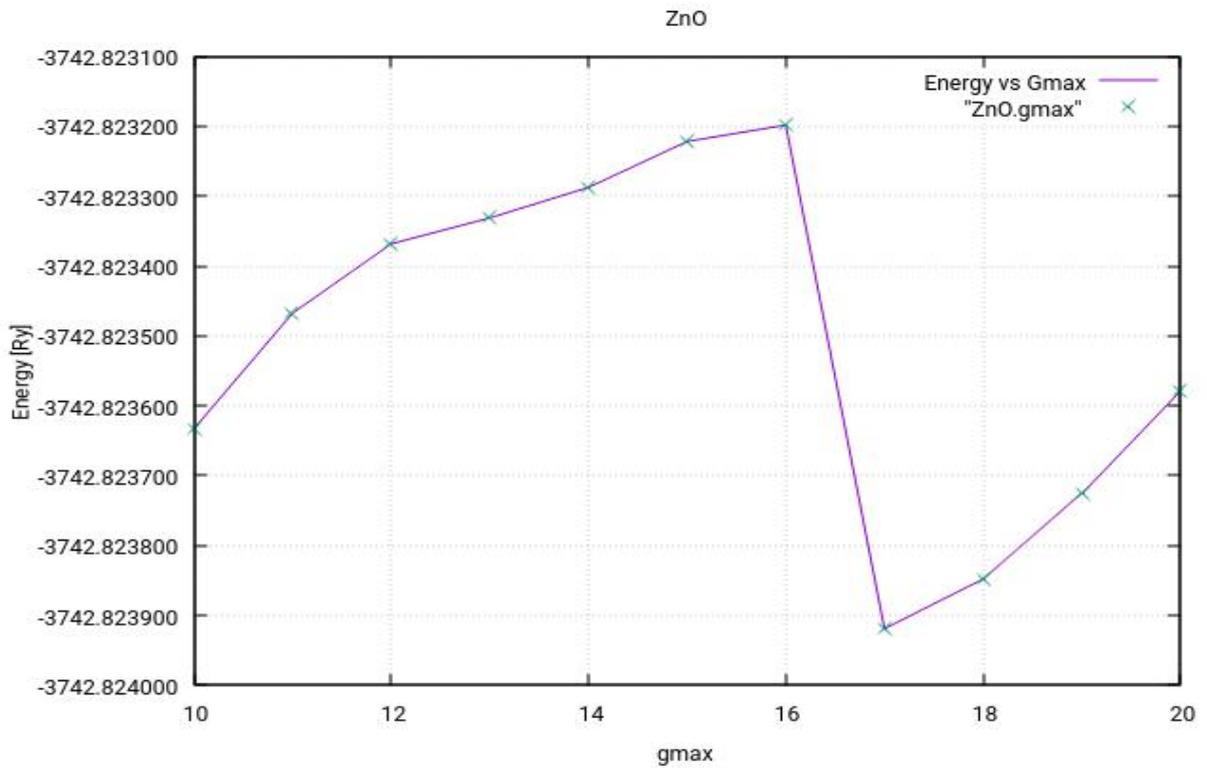


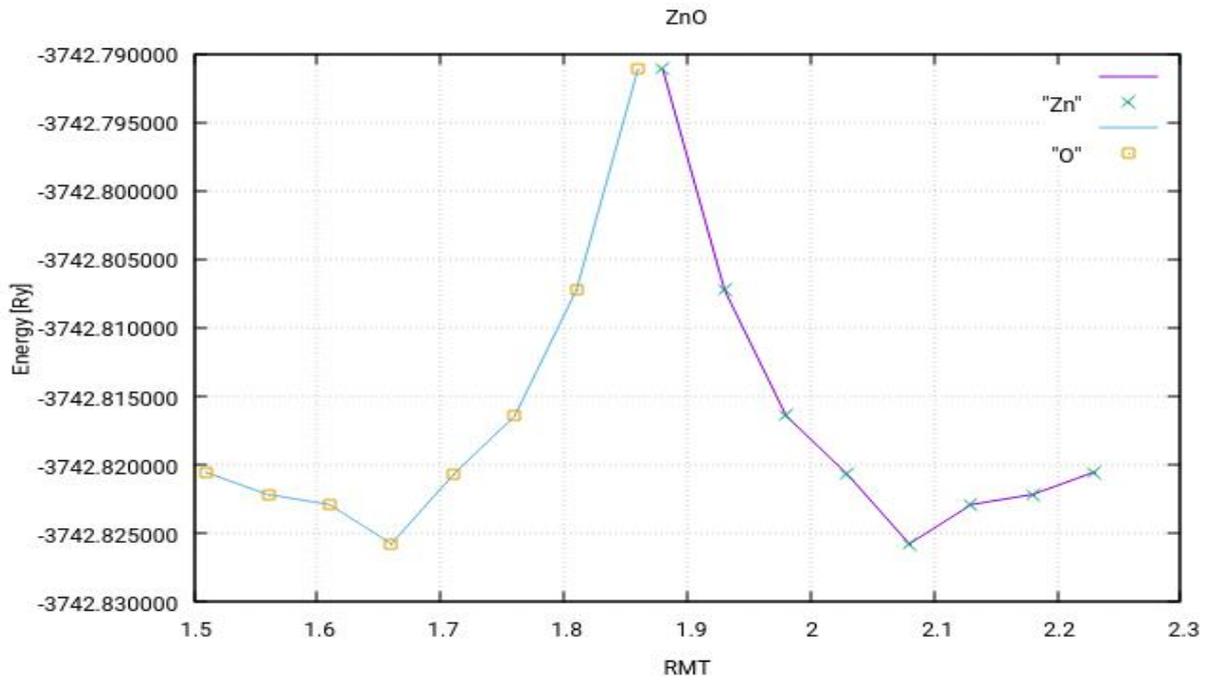
Figure (III-2a) : La variation de l'énergie totale en fonction du Rmt\*Kmax et pour ZnO dans la structure zinc blende ZnS (B3).



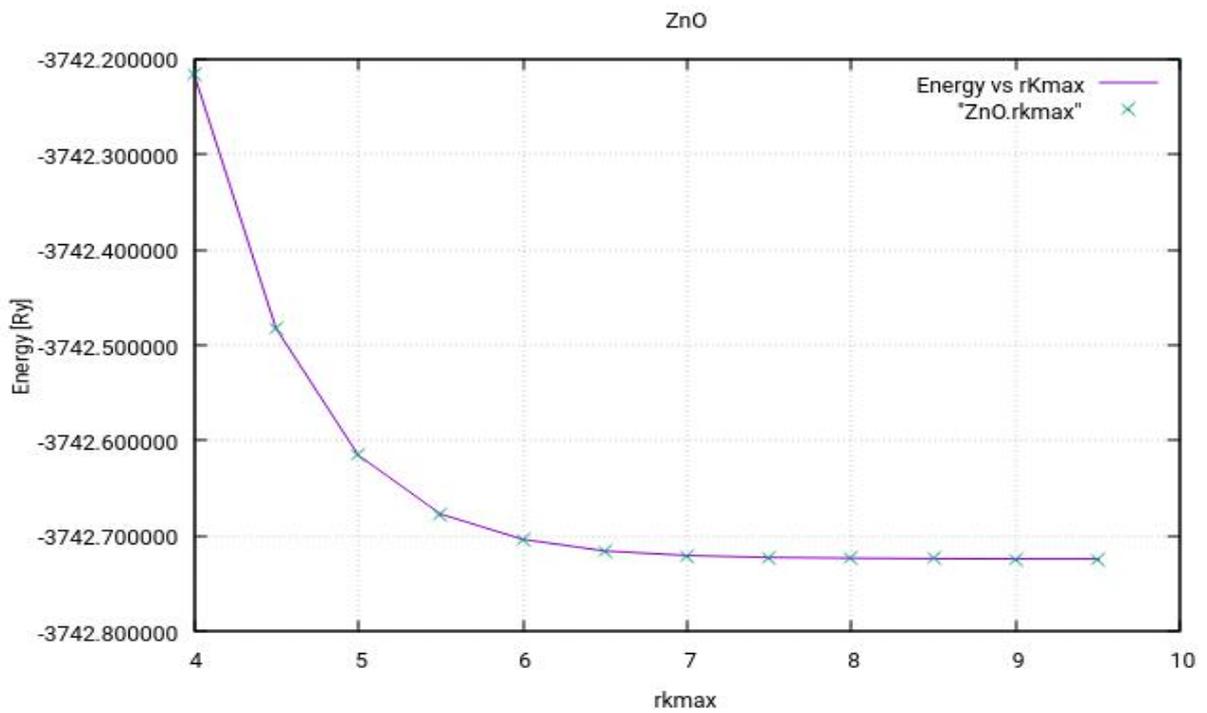
**Figure (III-2b) :** La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux k pour ZnO dans la structure zinc blende ZnS (B3).



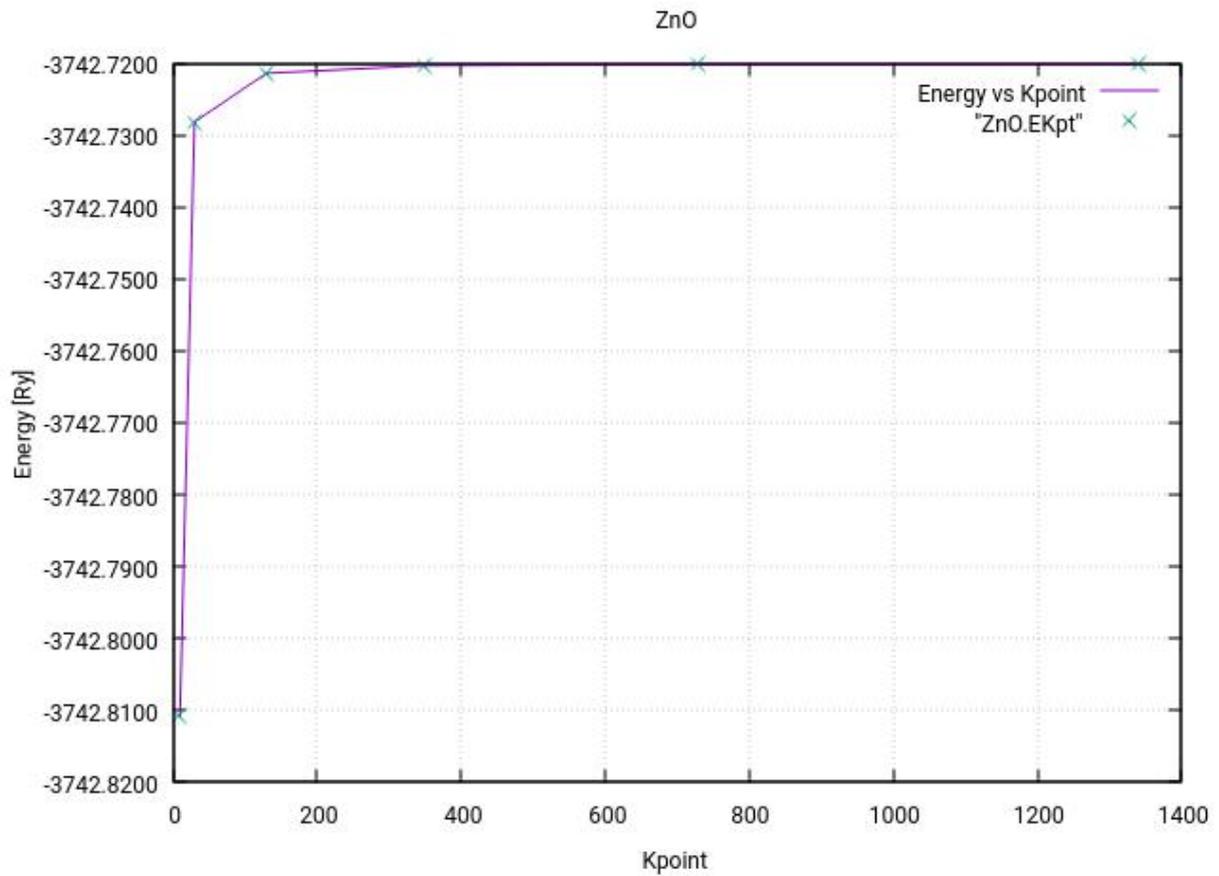
**Figure (III-2c):** La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre Gmax.pour ZnO dans la structure zinc blende ZnS (B3).



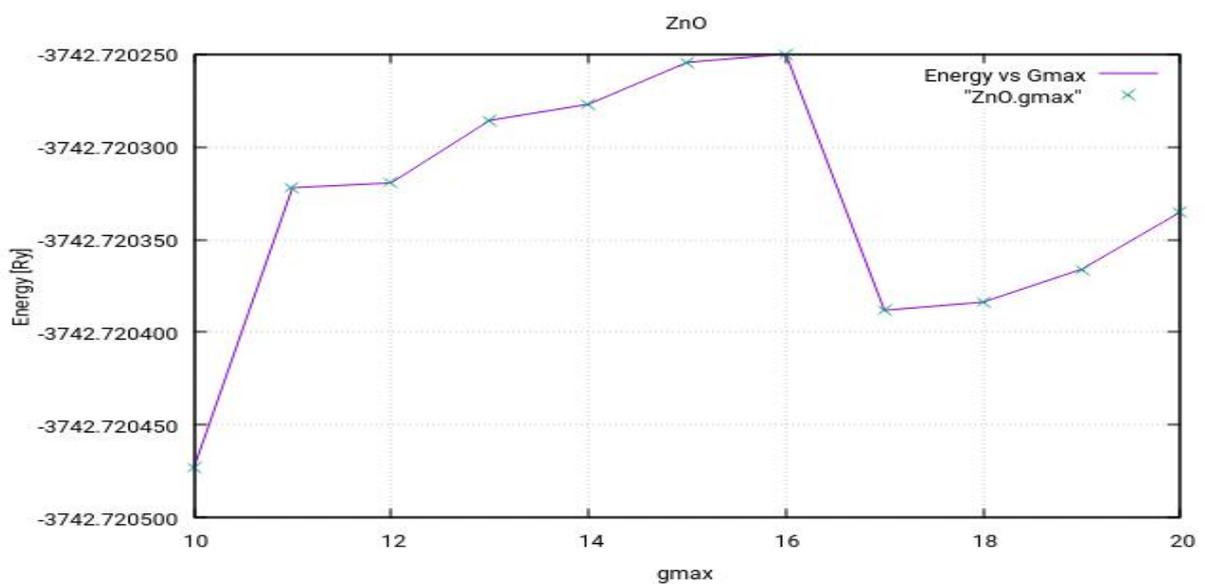
**Figure (III-2d):** La variation de l'énergie totale en fonction du nombre des Rmt pour ZnO dans la structure zinc blende ZnS (B3).



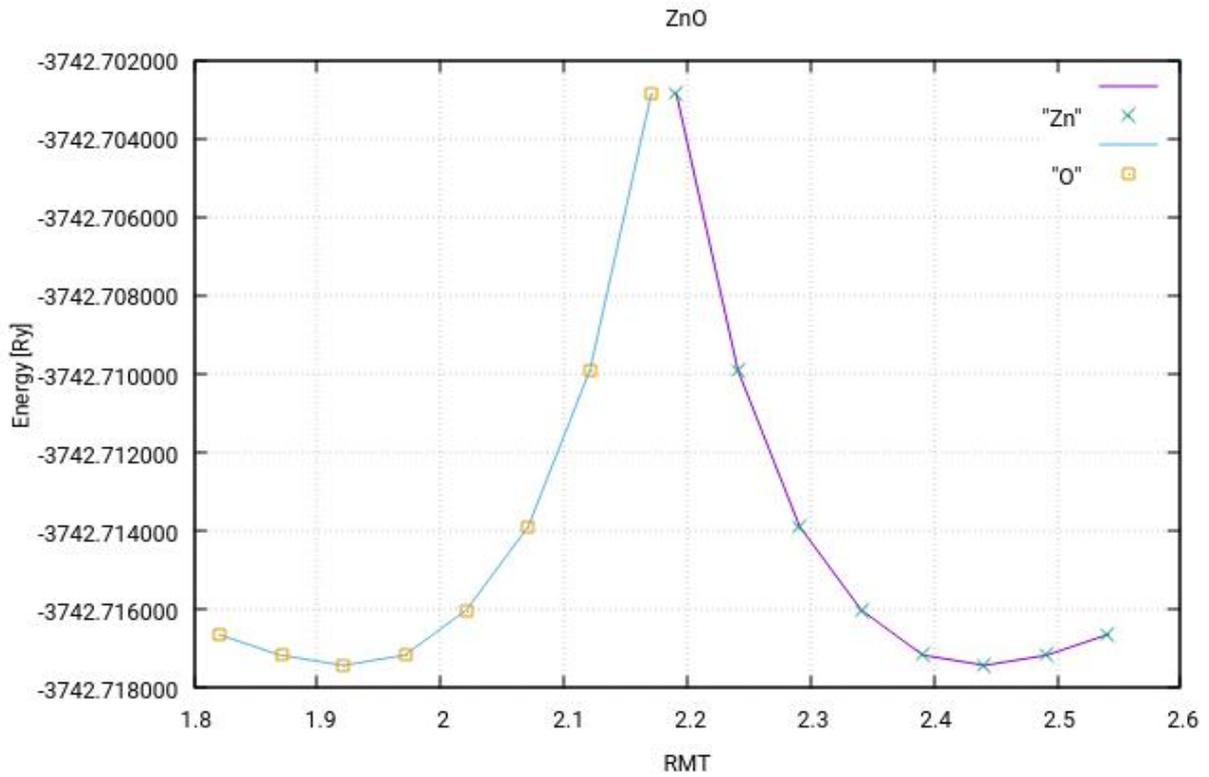
**Figure (III-3a) :** La variation de l'énergie totale en fonction du Rmt\*Kmax et pour ZnO dans la structure CsCl (B2).



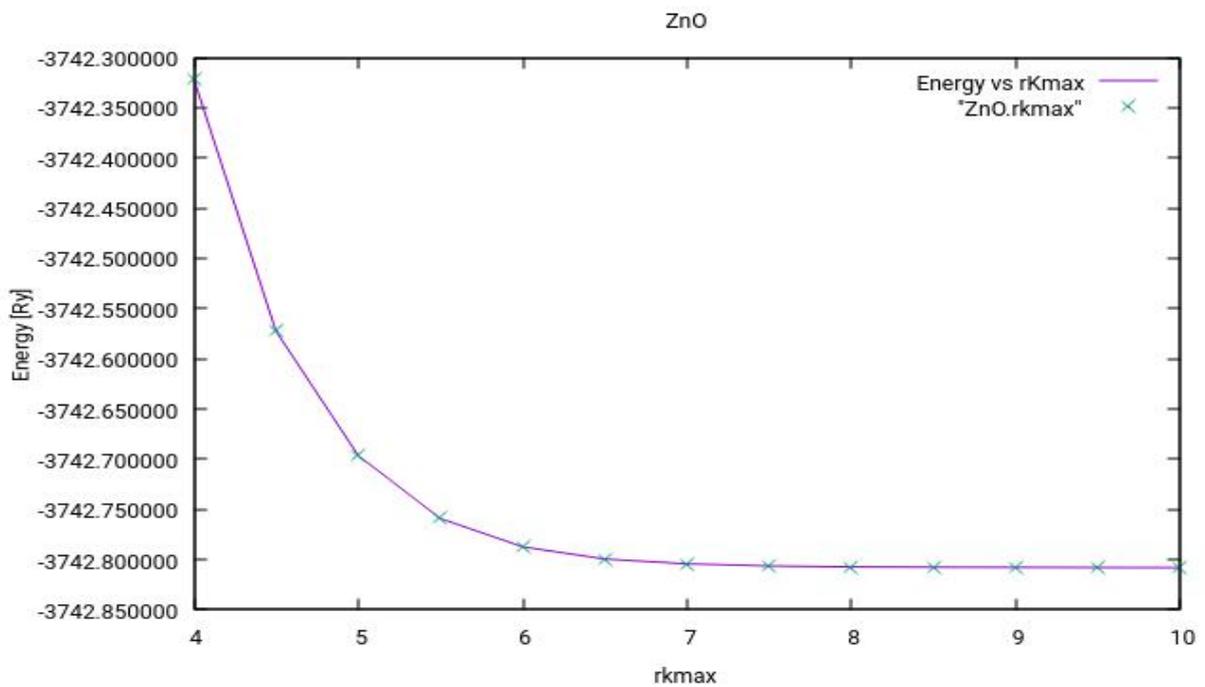
**Figure (III-3b) :** La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux  $k$  pour ZnO dans la structure CsCl (B2).



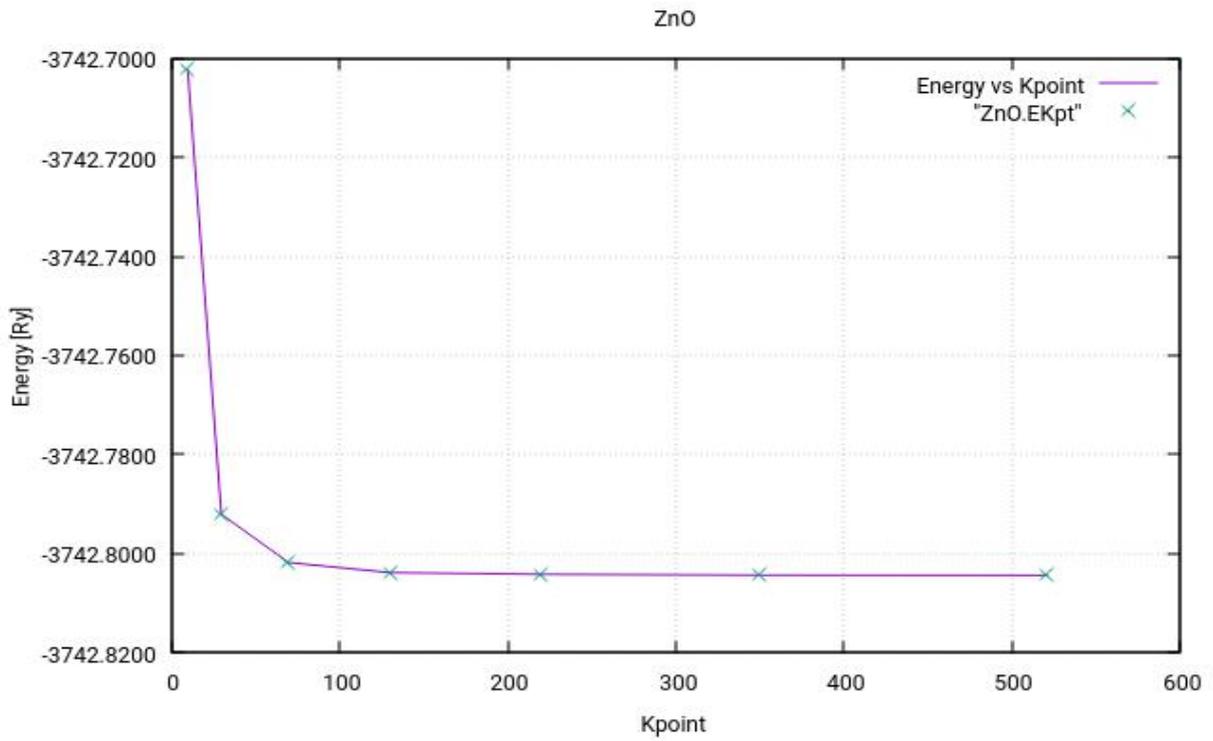
**Figure (III-3c) :** La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre  $G_{max}$  pour ZnO dans la structure CsCl (B2).



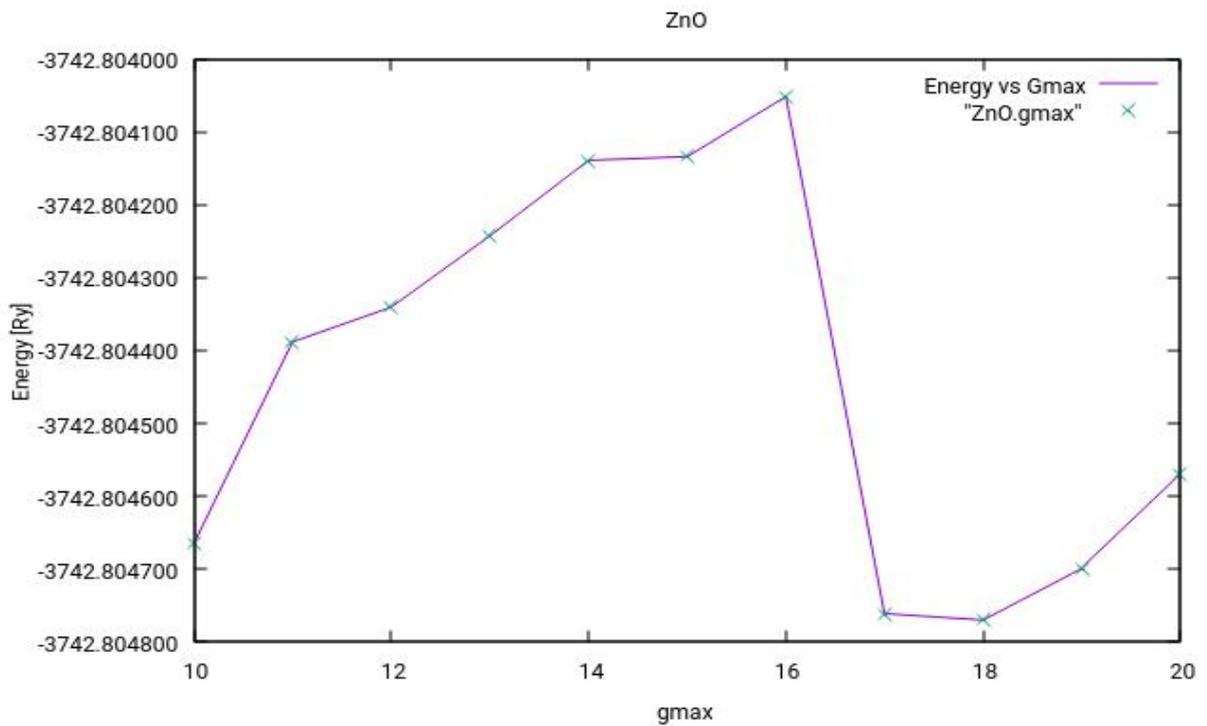
**Figure (III-4d) :** La variation de l'énergie totale en fonction du nombre des Rmt pour ZnO dans la structure CsCl (B2).



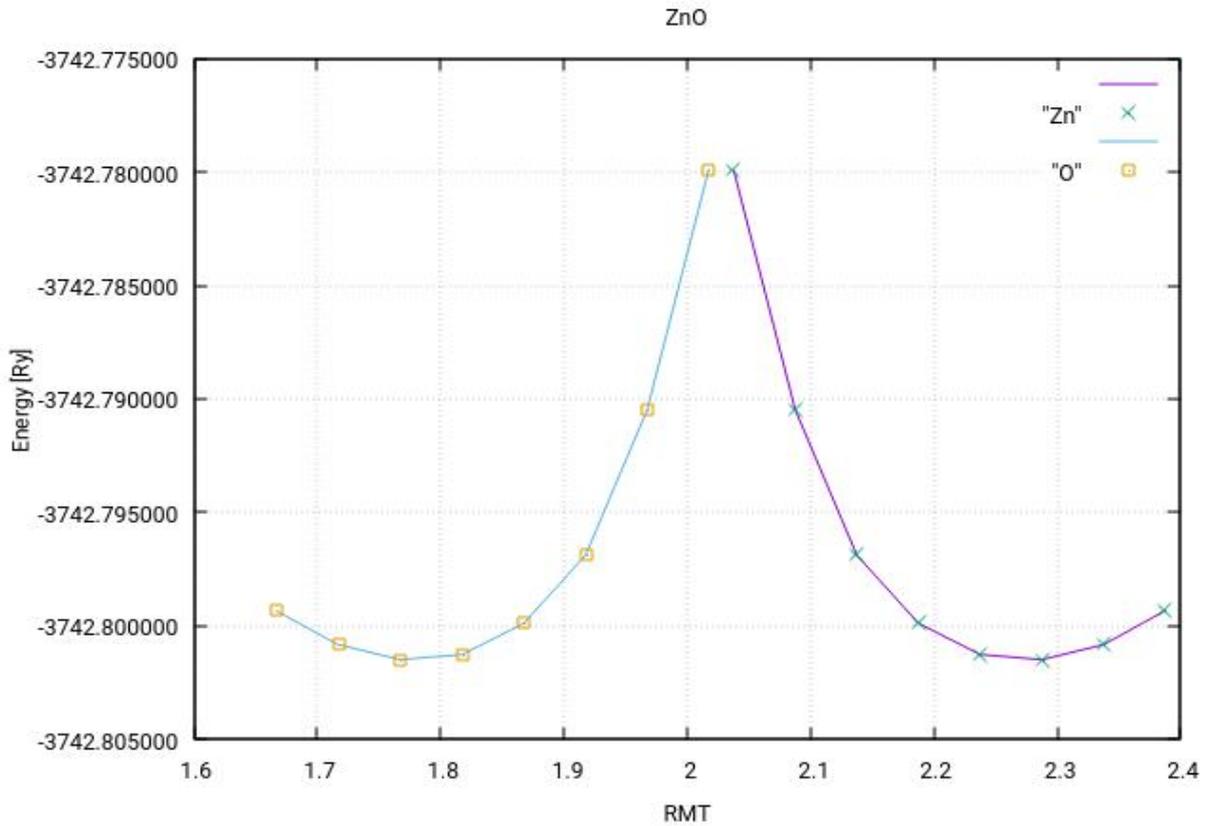
**Figure (III-4a) :** La variation de l'énergie totale en fonction du Rmt\*Kmax et pour ZnO dans la structure Rocksalt NaCl (B1).



**Figure (III-4b) :** La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux  $k$  pour ZnO dans la structure Rocksalt NaCl(B1).



**Figure (III-4c) :** La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre  $G_{max}$  pour ZnO dans la structure Rocksalt NaCl(B1).



**Figure (IV-4d) :** La variation de l'énergie totale en fonction du nombre des Rmt pour ZnO dans la structure Rocksalt NaCl(B1).

Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, pour les différentes phases considérées, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure à  $K_{max} = 8 / R_{mt}$  pour l'oxyde du Zinc, où (où RMT est le rayon moyen des sphères muffin-tin et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres (vecteur d'onde maximum dans le réseau réciproque)). Les valeurs des rayons muffin-tin RMT et le nombre des points K spéciaux de la zone irréductible de Brillouin pour les différentes structures (B1, B2, B3 et B4) du ZnO sont représentés dans le **Tableau III-2**.

**Tableau III-2** : les rayons muffin-tin  $R_{MT}$ ,  $R_{MT} \cdot K_{max}$ ,  $G_{max}$  et le nombre des points  $k$  spéciaux utilisées pour les différentes phases B1, B2, B3, B4 du ZnO .

<b>Les phases de structures</b>	<b>Nombre des point-K</b>	<b><math>R_{MT} \cdot K_{max}</math></b>	<b><math>G_{max}</math></b>	<b><math>R_{MT}(Zn)</math> a.u</b>	<b><math>R_{MT}(O)</math> a.u</b>
<b>NaCl (B1)</b>	300	8	12	2.2	1.7
<b>CsCl (B2)</b>	800	8	12	2.2	1.9
<b>Zinc-Blende (B3)</b>	300	8	12	2.2	1.6
<b>Wurtzite (B4)</b>	200	8	12	2.2	1.6

### III.3. Détails de calculs:

Nous avons utilisé le code (Wien 2K) [1] (Wien pour le nom de la ville de Wien (Vienne) et 2K pour 2000 l'année de lancement de la version wien2k) l'implémentation de la méthode FP-LAPW (voir le chapitre 2 pour le détail). Ce code permet de calculer les propriétés physiques comme la structure de bande électronique, la densité d'états électroniques et l'énergie totale d'un cristal périodique en se basant sur la connaissance du groupe spatial et le numéro atomique (Z) du matériau considéré. Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA (PBE96) [4].

En ce qui concerne la région des sphères muffin-tin nous avons utilisé, pour assurer la

Convergence des harmoniques sphériques  $l_{max}=10$ , les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendue en ondes planes avec une énergie de coupure  $k_{max} = 8/R_{MT}$  (où  $R_{MT}$  est le petit rayon des sphères muffin-tin. Le critère de convergence des cycles auto cohérents (self-consistent) n'est atteinte que lorsque l'énergie totale est stable à 0.1 mRy[5].

### III.4. Données cristallographique:

**Groupe spatial** :le tableau IV -3 récapitule les différents groupes spatial correspondants aux phases étudiées dans le présent calcul.

Phase	N°	Groupe spacial
CsCl	221	$Pm\bar{3}m$
NaCl	225	$Fm\bar{3}m$
ZB	216	$F\bar{4}3m$
WZ	186	$P6_3mc$

**Tableau IV.3 :** Les groupes spacial des différentes phases cristallines du ZnO.



**Figure. IV.5:** Les différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), et Wurtzite (WZ)

**Positions Wyckoff :** le tableau IV-4 récapitule les coordonnées de Wyckoff correspondants aux phases étudiées dans le présent calcul.

	Paramètre de maille	Les angles	Cation	Anion
CsCl	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	1a (0,0,0)	1b (1/2, 1/2, 1/2)
NaCl	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	4a (0,0,0)	4b (1/2, 1/2, 1/2)
ZB	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	4a (0,0,0)	4c (1/4,1/4,1/4)
WZ	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$	2a (1/3,2/3,0)	2b (2/3,1/3,u)

**Tableau IV.4:** les coordonnées de Wyckoff des différentes phases cristallines du ZnO.

Nous avons utilisé la configuration électronique suivante, Zn: [Ni]  $3d^{10} 4s^2$  et O: [He]  $2s^2 2p^4$  ou Zn ( $3d^{10} 4s^2$ ) et O ( $2s^2 2p^4$ ) représentent l'état de valence et le reste est considéré comme état de cœur. On note que Zn (3p) est traité comme des états de semi-cœur. Le rayon muffin tin RMT

pour l'atome Zn égale à 2.1 et pour l'atome O égale à 1.6. Le calcul des structures de bandes est pris suivant différents points de haute symétrie : 111 points K spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ), pour les structures (NaCl, Zinc Blende), 74 points K pour la structure wurtzite et 54 points pour la structure CsCl. Pour l'intégration, on a utilisé une maille de [7.7.7] pour la structure NaCl, ZB et CsCl. Tandis nous avons utilisé une maille de [9.9.5].

#### IV.5. Propriétés structurales :

Pour déterminer les propriétés structurales d'équilibre du ZnO, à savoir le paramètre du réseau à l'équilibre  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , on a effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau. Ces paramètres sont pris au voisinage du paramètre du réseau expérimental. Le paramètre du réseau à l'équilibre est calculé en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [6] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad \text{Eq. III -1}$$

Où  $V_0$  est le volume de la maille unitaire à l'état fondamental. le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  sont à leur tour liés au volume de la maille unitaire par l'équation (III-2) par :

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-1/B'} \quad \text{Eq. III-2}$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est obtenu à partir du minimum de la courbe  $E_{Tot}(a)$ , tandis que le module de compressibilité  $B$  est déterminé de la courbure de cette courbe (équation III.3).

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{Eq. III-3}$$

L'optimisation structurale du ZnO dans les trois structures « B3, B1, B2 » se fait en calculant l'énergie totale en fonction du volume. Pour la phase Wurtzite (B4) du ZnO, l'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables  $u$  (décalage entre le cation et l'anion),  $c/a$ , et  $V$ . On a procédé de la manière suivante:

### 1ère étape :

1/on prend les valeurs idéales pour  $u$  et  $c/a$ , tel que  $U_{\text{idéal}}=3/8$  et  $(c/a)_{\text{idéal}}=\sqrt{\frac{8}{3}}$ . Le paramètre de réseau de lancement égale généralement au paramètre expérimental.

2/optimiser le volume, en variant le volume expérimental à des valeurs différentes, le volume optimisé c'est le volume qui correspond à l'énergie de cohésion la plus stable.

### 2ème étape :

1/on prend la valeur optimisée du volume, on l'injecte pour calculer le rapport  $(c/a)$ , en maintient toujours le paramètre interne  $U$  à sa valeur idéal.

2/ l'optimisation induit la valeur  $(c/a)_{\text{op}}$ .

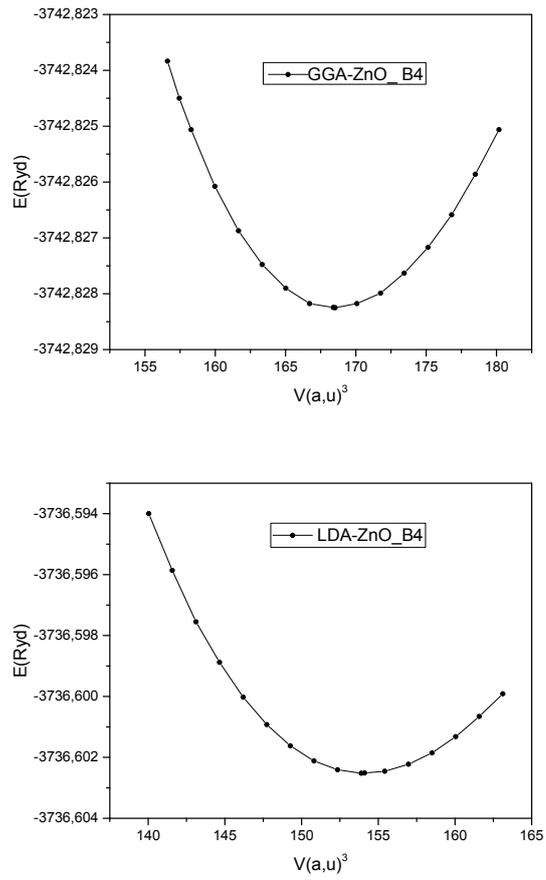
### 3ème étape :

En injectant le volume et  $c/a$  optimisé pour déterminer le paramètre  $U$  en optimisant les forces ce que l'appelle une relaxation.

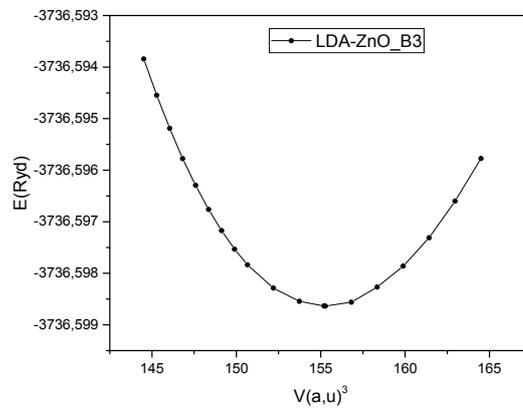
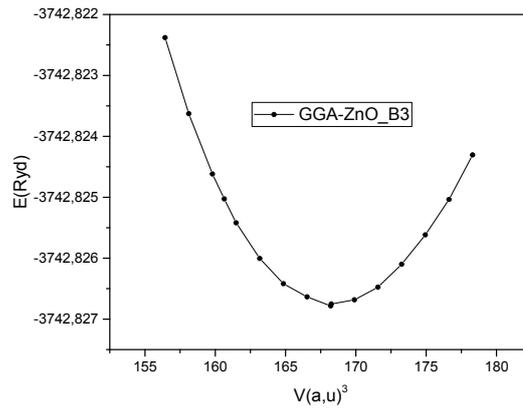
**4ème étape :** On peut procéder à une deuxième optimisation de volume ( $V_{\text{optimal}}$ ). A ce stade nous avons tous les paramètres structuraux optimisés nécessaires pour calculer les propriétés physiques.

### III.5.1. Recherche de la stabilité structurale du ZnO:

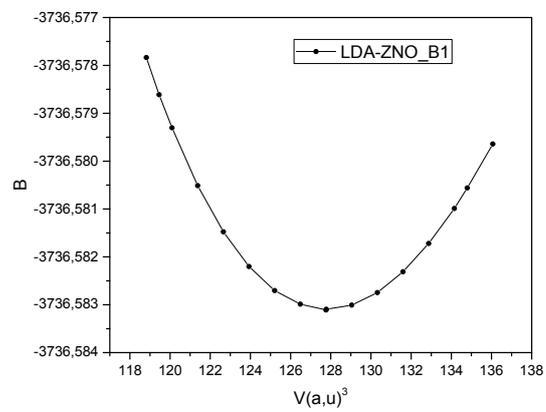
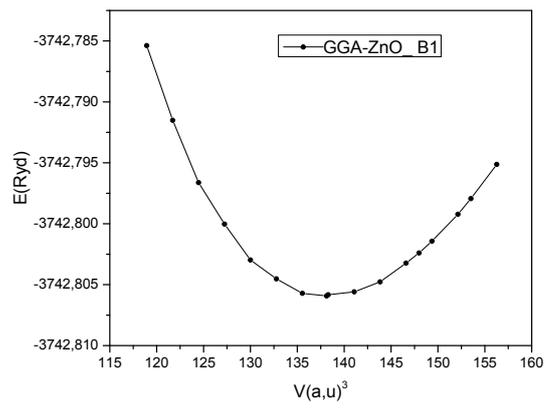
Les propriétés structurales a été effectué en utilisant la GGA et LDA sont obtenues par une minimisation de l'énergie en respectant les critères de convergence. Les paramètres du réseau à l'équilibre, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  sont calculées à partir de l'équation d'état du Murnaghan. Le composé ZnO cristallise dans quatre phases différentes: la phase NaCl (B1), la phase CsCl (B2), la phase zinc-blende (B3) et la phase wurtzite (B4). La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour WZ-ZnO, ZB-ZnO, NaCl-ZnO, CsCl -ZnO, est donnée, respectivement, dans les figures Fig (III-10) et La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les quatre Phase du ZnO est illustrée à la Fig (III.9). Les paramètres structuraux de maille  $a_0$ , le module de compression  $B$  ainsi que sa dérivée  $B'$  et le volume minimal  $V_0$  sont calculées par les deux approches (LDA et GGA) et comparés avec des résultats expérimentaux et théoriques. Tous les résultats sont regroupés dans les tableaux suivant. Les résultats sont regroupés dans les tableaux (III -5).



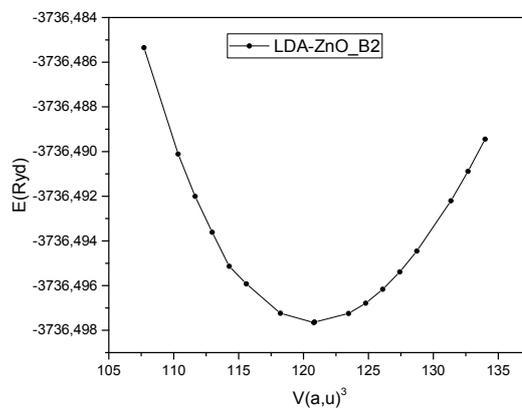
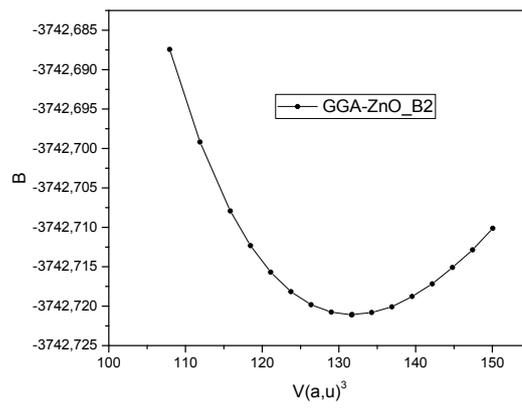
**Figure III.6 :**La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la StructureWurtzite, en utilisant GGA et LDA.



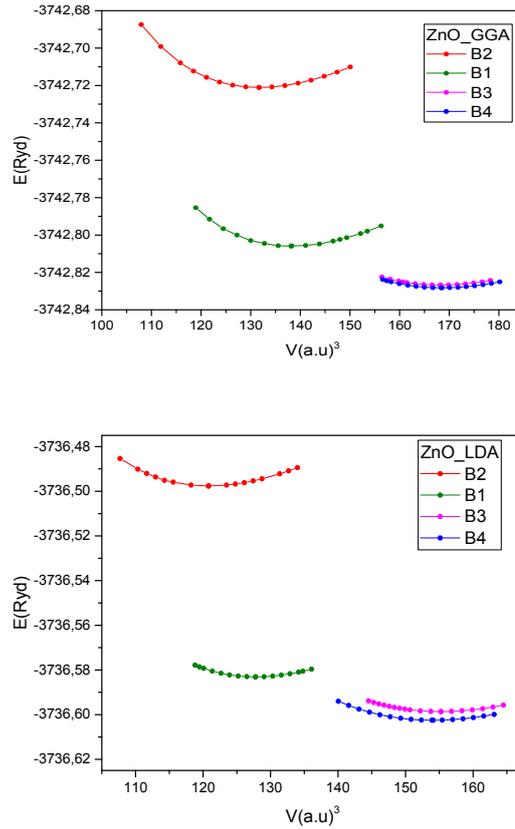
**Figure III.7 :** La variation de l'énergie totale en fonction volume pour le ZnO dans la structure zinc blende, en utilisant GGA et LDA.



**Figure III.8** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure NaCl (B1) en utilisant GGA et LDA.



**Figure III.9 :**La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ZnO dans la structure CsCl(B2), en utilisant :GGA et LDA.



**Figure III.10** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les quatre structures, en utilisant la GGA et LDA.

En examinant les figures III.6 nous constatons que la structure wurtzite (B4) est la phase la plus stable pour l'ZnO.

Les paramètres structuraux obtenus sont regroupés dans le tableau III.5 ainsi que les résultats d'autres travaux théoriques et expérimentaux. Les résultats des calculs obtenus par les deux approximations LDA et GGA s'avèrent très proches et en bon accord avec ceux des autres travaux cités.

Les figures IV.6 représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume, dans la phase wurtzite (B4) pour ZnO dans les approximations LDA et GGA respectivement.

Nous remarquons d'après le Tableau (III .5) que nos résultats pour les paramètres du réseau sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques de la littérature. Pour le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée première par rapport à la pression  $B'$ , nos résultats sont dans le même ordre avec les résultats disponibles.

On note que l'approximation de GGA corrige l'énergie de cohésion par rapport à LDA, mais surestime le paramètre de réseau et aussi elle sous-estime le module de compressibilité contrairement à LDA. Cependant, il faut se rappeler que seules les phases qui se trouvent à gauche de la phase la plus stable B4 peuvent être concernées par les transitions de phase par l'effet de pression, car cette dernière a pour effet de réduire le volume.

Phase	Paramètres	Nos Calculs		Autres Calculs		expérimental
		GGA	LDA	GGA	LDA	
Rocksalt NaCl(B1)	$E_{coh}$ (eV/cell)	7.08	8.83	7.61 <sup>b</sup> , 6.91 <sup>c</sup> , 6.2 <sup>d</sup>	9.55 <sup>b</sup> , 9.611 <sup>h</sup>	7.61 <sup>b</sup> , 6.2 <sup>d</sup>
	$B$ (GPa)	167.59	213.50	170.86 <sup>a</sup> , 161.45 <sup>b</sup> , 167.8 <sup>c</sup> , 222 <sup>d</sup>	207.06 <sup>b</sup> , 205.7 <sup>h</sup>	228 <sup>a</sup> , 202.5 <sup>b</sup> , 194 <sup>c</sup> , 228 <sup>d</sup>
	$B'$	4.85	4.77	4.18 <sup>a</sup> , 4.66 <sup>b</sup> , 5.3 <sup>c</sup> , 4 <sup>d</sup>	4.79 <sup>b</sup> , 3.90 <sup>h</sup>	4 <sup>a</sup> , 3.54 <sup>b</sup> , 4.8 <sup>c</sup> , 4 <sup>d</sup>
	$V$ (Å) <sup>3</sup>	20.46	18.92	20.39 <sup>b</sup> , 20.3 <sup>d</sup>	18.78 <sup>b</sup> , 18.904 <sup>h</sup>	19.60 <sup>b</sup>
	$a$ (Å)	4.342	4.230	4.334 <sup>a</sup> , 4.334 <sup>c</sup> , 4.33 <sup>d</sup>	4.215 <sup>b</sup> , 4.229 <sup>h</sup>	4.271 <sup>a</sup> , 4.271 <sup>d</sup>
CsCl(B2)	$E_{coh}$ (eV/cell)	5.68	7.673	5.1 <sup>d</sup>	8.462 <sup>h</sup>	
	$B$ (GPa)	158.69	203.71	158 <sup>d</sup>	205.4 <sup>h</sup>	
	$B'$	4.39	4.84	4.1	205.4 <sup>h</sup>	
	$V$ (Å) <sup>3</sup>	19.443	19.465	19.4 <sup>d</sup>	18.073 <sup>h</sup>	
	$a$ (Å)	2.69	2.61	2.69 <sup>d</sup>	3.306 <sup>h</sup>	
Zincblend e ZnS (B3)	$E_{coh}$ (eV/cell)	7.36	9.046	7.88 <sup>b</sup> , 7.19 <sup>c</sup> , 6.5 <sup>d</sup>	9.71 <sup>b</sup> , 9.745 <sup>h</sup>	6.2 <sup>d</sup>
	$B$ (GPa)	134.74	167.76	133.73 <sup>b</sup> , 131.6 <sup>c</sup> , 116 <sup>d</sup> , 129.228 <sup>e</sup>	, 173.01 <sup>b</sup> , 161.7 <sup>h</sup>	194 <sup>c</sup> , 228 <sup>d</sup>
	$B'$	4.44	4.5	3.44 <sup>a</sup> , 4.79 <sup>b</sup> , 3.3 <sup>c</sup> , 4.3 <sup>d</sup> , 4.43 <sup>e</sup>	5.55 <sup>b</sup> , 3.95 <sup>h</sup>	4.8 <sup>c</sup> , 4 <sup>d</sup>
	$V$ (Å) <sup>3</sup>	24.92	22.99	24.86 <sup>b</sup> , 24.6 <sup>d</sup>	22.99 <sup>b</sup> , 22.914 <sup>h</sup>	24.65 <sup>b</sup>
	$a$ (Å)	4.637	4.514	4.616 <sup>a</sup> , 4.627 <sup>c</sup> , 4.61 <sup>d</sup> , 4.6227 <sup>e</sup>	4.514 <sup>b</sup> , 4.5087 <sup>h</sup>	4.271 <sup>a</sup> , 4.62 <sup>d</sup> , 4.47 <sup>e</sup>

Wurtzite(B4)	$E_{\text{coh}}$ (eV/cell)	7.38	9.10	7.905 <sup>b</sup> , 7.20 <sup>c</sup>	9.319 <sup>b</sup> , 9.769 <sup>h</sup>	7.52 <sup>b</sup> , 7.52 <sup>c</sup>
	$B$ (GPa)	131.36	162.60	135.05 <sup>a</sup> , 129.73 <sup>b</sup> , 131.5 <sup>c</sup> , 129.135 <sup>e</sup>	156.30 <sup>b</sup> , 162.3 <sup>h</sup>	181 <sup>a</sup> , 142.6 <sup>b</sup> , 181 <sup>c</sup> , 181 <sup>e</sup>
	$B'$	4.60	4.59	4.9 <sup>a</sup> , 4.68 <sup>b</sup> , 4.2 <sup>c</sup> , 4.3 <sup>d</sup> , 4.424 <sup>e</sup>		4 <sup>a</sup> , 3.3.6 <sup>b</sup> , 4 <sup>c</sup> , 4 <sup>e</sup>
	$V$ (Å) <sup>3</sup>	24.94	24.07		4.24 <sup>b</sup> , 4.05 <sup>h</sup> ,	23.819 <sup>b</sup> ,
	$a$ (Å)	3.299	3.20	24.9.39 <sup>b</sup> , 24.6 <sup>d</sup>	22.929 <sup>b</sup> , 22.874 <sup>h</sup>	3.258 <sup>a</sup> , 3.258 <sup>c</sup> , 3.258 <sup>e</sup> , 3.257 <sup>g</sup>
	$c$ (Å)	5.294	5.14	3.281 <sup>a</sup> , 3.283 <sup>c</sup> , 3.294 <sup>e</sup>	3.199 <sup>b</sup>	5.22 <sup>a</sup> , 5.220 <sup>c</sup> , 5.22 <sup>e</sup> , 5.218 <sup>g</sup>
	$c/a$	1.605	1.606	5.256 <sup>a</sup> , 5.309 <sup>c</sup> , 5.316 <sup>e</sup>	5.1623 <sup>h</sup> ,	
	$u$	0.379	0.3817	1.6043 <sup>b</sup> , 1.603 <sup>f</sup>		1.6021 <sup>b</sup> , 1.601 <sup>f</sup>
				0.3856 <sup>b</sup> , 0.3786 <sup>c</sup> , 0.378 <sup>e</sup>	1.6004 <sup>b</sup> , 1.6138 <sup>h</sup>	0.3823 <sup>b</sup> , 0.382 <sup>c</sup> , 0.382 <sup>e</sup>
				0.3835 <sup>b</sup> , 0.3790 <sup>h</sup>		

**Références:** a) Réf. [7], b) Ref.[ 8], c), Réf. [9], d) Réf. [10], e) Réf. [11], f) Réf. [12], g) Réf. [13], h) Réf. [14],

**Tableau. III.5** Les propriétés structurales du ZnO (B4, B3, B2, B1). Le paramètre du réseau d'équilibre  $a$  est relié au volume d'équilibre par ( $\sqrt{3}a^2 c/4$ ) pour la phase B4, ( $a^3/4$ ) pour les phases B3 et B1 et ( $a^3$ ) pour la phase B2.

Le tableau III-4 résume les paramètres structuraux de la géométrie d'équilibre  $a_0$ , de son module de compressibilité  $B$  et sa première dérivée  $B'$ , pour calculer chaque phase pour le composé ZnO.

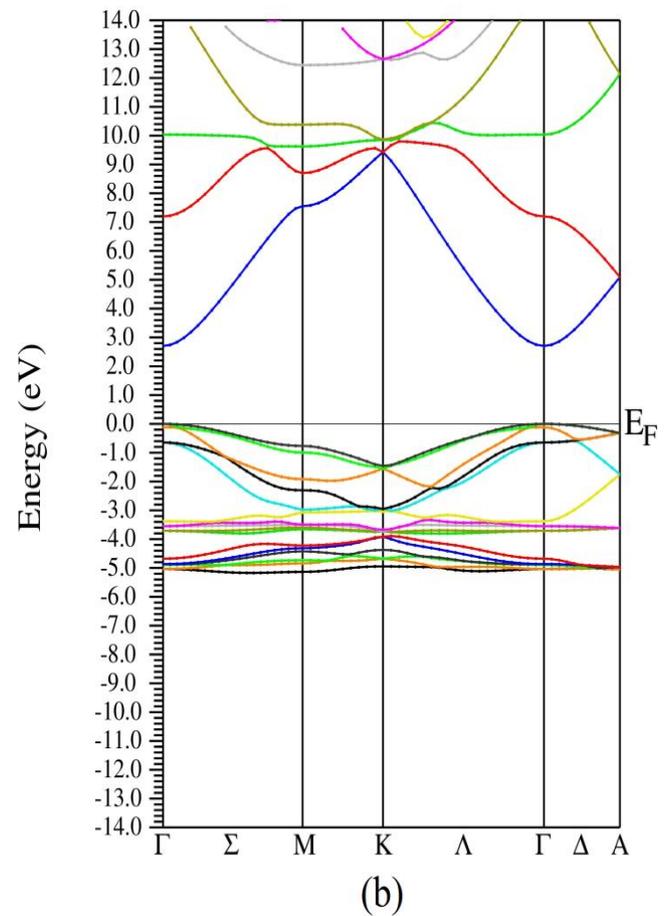
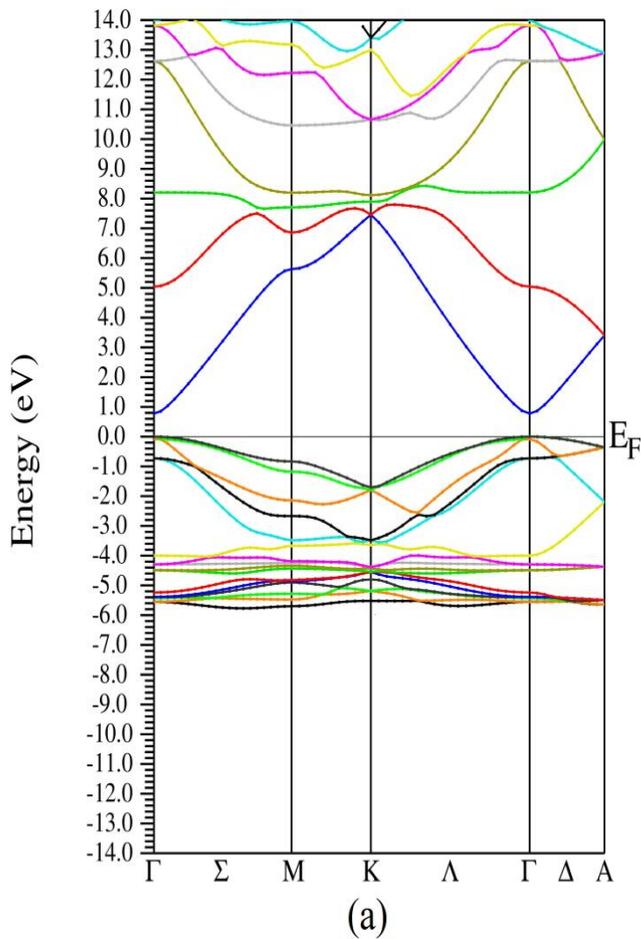
D'après la comparaison de nos résultats avec les résultats expérimentaux nous constatons que les paramètres de maille calculés par l'approximation GGA sont surestimés et ceux qui sont calculés par l'approximation LDA sont sous estimés; cependant l'approximation LDA est en bon accord avec les résultats expérimentaux et même avec les résultats théoriques de travaux précédents.

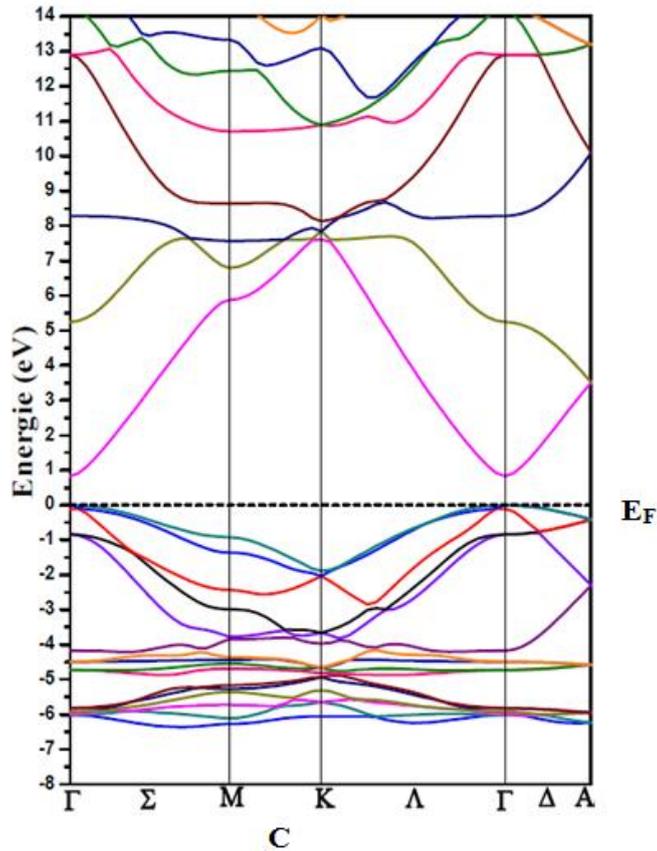
### III.6. Propriétés électroniques :

Cette partie a pour but de contribuer à la détermination de la contribution électronique (la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge) de ZnO en structure de phases Wurtzite, en utilisant les ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

### III.6.1. Structures de bandes:

Les figures III-11 montrent les structures de bandes électroniques de ZnO, calculées le long de différentes lignes de symétrie par LDA GGA et mBJ. Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) sont données dans le tableau (III-5). D'après les figures, nous remarquons que l'oxyde de zinc est de semi-conducteur à gap direct au point  $\Gamma$ , étant donné que le maximum de la bande de valence (BV) est situé au point de haute symétrie  $\Gamma_v$  avec le minimum de la bande de conduction (BC)  $\Gamma_c$  dans le même alignement.





**Figure(III-11):** La structure de bande du ZnO calculée par:(a)GGA, (b) GGA-mBJ et (c)LDA

Les composés	Gap(eV)	Nos calculs			Autres calculs			Exp
		LDA	GGA	mBJ	LDA	GGA	mBJ	
ZnO	$E_g (\Gamma^v - \Gamma^c)$	0.825	0.77	2.70	0.81 <sup>a</sup>	0.69 <sup>b</sup> 0.76 <sup>c</sup>	2.61 <sup>b</sup>	3.4 <sup>d</sup> 3.37 <sup>e</sup> 3.30 <sup>f</sup>

<sup>a</sup>Ref[15], <sup>b</sup>Ref[16], <sup>c</sup>Ref[8] <sup>d</sup>Ref[17], <sup>e</sup>Ref[17], <sup>f</sup>Ref[18]

**Tableau III-6 :** Valeur de énergie de gap du ZnO calculées avec LDA , GGA et mBJ .

Le tableau suivant nous montre que nos valeurs des gaps de ZnO, dans la phase ( B4) comparé avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Nous remarquons d'après la comparaison avec les résultats expérimentaux que le calcul ab-initio avec la méthode FP LAPW sous estime le gap par les approximations LDA GGA et mbj par contre nos résultats sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques calculés par la même méthode.

On voit aussi que les valeurs calculés des bandes interdites de ce composé en utilisant la méthode LDA GGA et mbj coïncide approximativement avec les résultats théoriques.

On voit que l'utilisation de mbj fait une bonne amélioration dans les valeurs des bandes interdites comparé avec celles des GGA.

### III.6.2. Densités de charge électronique :

La description de la densité de charge est une propriété importante dans le solide, puisque elle fournit une bonne description des propriétés chimiques. Le caractère ionique est relatif au transfert de charge entre les cations et les anions. Pour cette raison nous avons calculé les densités de charge de ZnO dans la structure wurtzite(B4) en utilisant l'approximation GGA, les résultats de la densité de charge est représentée sur les figures III.12 .

On dit qu'on a un caractère ionique lorsque la charge est concentrée autour des sphères atomiques des atomes, tandis qu'elle est absente dans les régions interstitielles. Lorsque les régions interstitielles sont pleines, on a un caractère covalent.

L'élément O possède une électronégativité plus grande que celle de l'élément Zn et les figures montrent cet effet ; On remarque un transfert de charge électronique de l'atome Zn vers l'atome O.

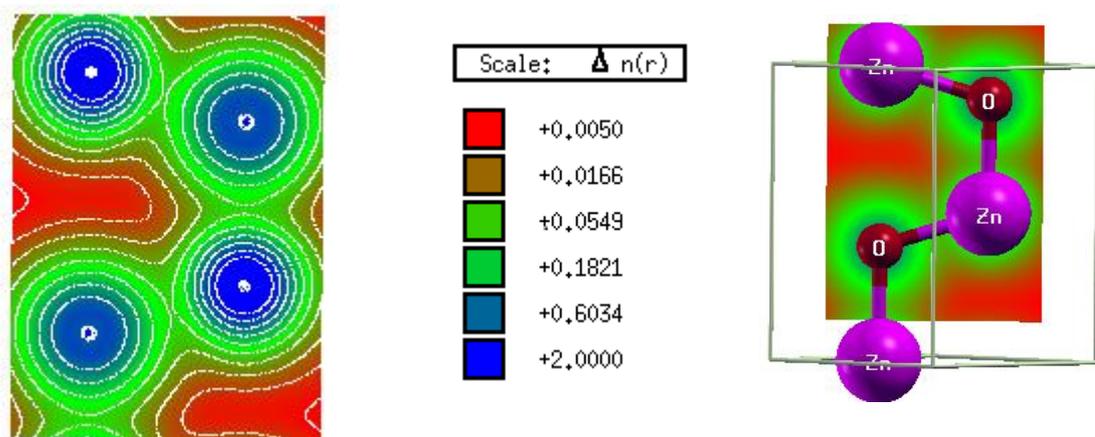


Figure III.12 :La densité de charge de ZnO dans la phase B4.

La densité de charge de la phase wurtzite (B4) est représentée dans la figure(III.12) (avec détails), et montre elle aussi un caractère covalent plus fort que le caractère ionique ce qui est en accord avec la référence [19] qui trouve que la liaison ionique est plus fort que la liaison covalente.

### III.6.3. Densités d'état total et partiel (DOS):

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent, le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Dans la méthode LAPW la densité d'états peut être décomposée en DOS partielle locale donnée par :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E) \quad \text{Eq- IV -4}$$

Ou'  $g_l^t(E)$  est le nombre d'états (électrons) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la sphère  $t$ , caractérisé par les harmoniques sphériques avec le nombre quantique azimutal. De la même façon,  $g^{out}(E)$  est le nombre d'états (électrons) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la région interstitielle.

La densité d'états de ces composés est calculée par la méthode du Tétraèdre [20] qui nécessite un grand nombre de points spéciaux (on a utilisé 273 points spéciaux dans la zone de Brillouin pour le wurtzite (ZnO)).

Pour déterminer la nature de la structure de bandes électroniques, nous avons également calculé les densités d'états totales et partielles, pour le composé ZnO.

Le DOS total et les PDOS (partiels) sont montrés sur la figure (IV.13a-b) (2D et 3D).

#### La bande de valence (BV) est divisée en trois régions:

- La première région s'étale entre -20 eV et -16 eV est dominée principalement par la contribution des états (2S) de l'atome O.
- La deuxième région s'étale entre -6 eV et -4 eV montre une forte contribution de l'orbitale (3d) de l'atome Zn est dominante proche du maximum de la bande de valence avec une très faible contribution de orbitale (2p) de l'atome O.
- La troisième région s'étale entre -4 eV et 0 eV la contribution de l'orbitale (2p) de l'atome O avec une contribution plus petite de l'orbitale (3d) de l'atome Zn. On remarque une forte hybridation entre les états 3d du Zn et les états 2s du O.

La bande de conduction(CB)est formée principalement des états 4s du cation Zn et2p de l'anion O

On remarque que nos résultats obtenus par l'approximation GGA sont en bon accord avec d'autre travaux cités dans les références[21, 22].

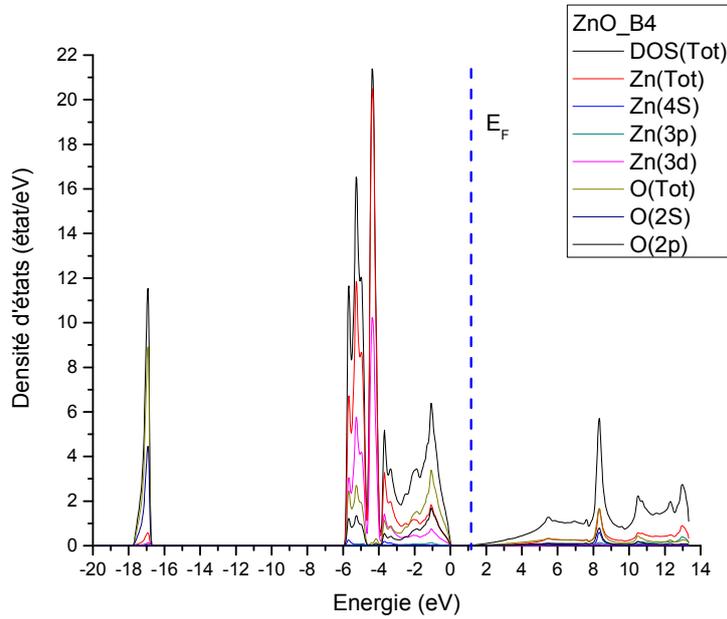


Figure III.13a :Densités d'états totale (DOS) et partielle de ZnO.

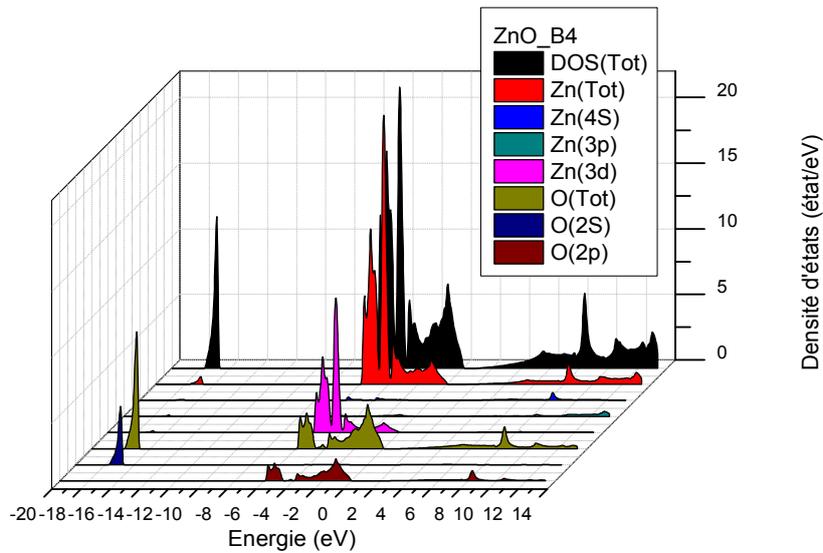


Figure III.13b: Densités d'états totale (DOS) et partielle de ZnO (3D).

### III.7. Les propriétés optiques :

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Ces propriétés optiques sont reliées directement à la structure du cristal et la topologie de la structure de bande. La plupart de ces propriétés peuvent être dérivées de la fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$ , la fonction diélectrique peut être calculée directement par la spectroscopie ellipsométrique. La fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  est utilisée pour décrire le comportement d'un cristal soumis à un champ électromagnétique.

#### III.7.1. La fonction diélectrique :

La détermination des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques importantes comme l'absorption optique  $\alpha(\omega)$  et l'indice de réfraction  $n(\omega)$ . Nous pouvons maintenant obtenir les diverses constantes optiques comme :

Dans cette partie, les calculs des propriétés optiques sont effectués suivant la méthode FP-LAPW en utilisant l'approximation GGA. Nous avons calculé à pression zéro et à température zéro les propriétés optiques de l'oxyde de Zinc ZnO pour la phase wurtzite (B4).

Les propriétés optiques d'un matériau soumis à l'effet d'une excitation extérieure (rayonnement) sont décrites par la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ . La détermination des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques importantes, tel que l'absorption optique, l'indice de réfraction et la réflectivité.

La quantité mesurable qui représente un important observable dans les propriétés optiques est la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  du système où elle se présente sous forme complexe par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad \text{Eq III -4}$$

La fonction diélectriques  $\epsilon(\omega)$  et la conductivité optique  $\sigma(\omega)$  sont des tenseurs  $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega)$

et  $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$ . Pour la structure cubique on a :

$$\epsilon_{xx}(\omega) = \epsilon_{yy}(\omega) = \epsilon_{zz}(\omega) \quad \text{Eq III -5}$$

Mais pour la structure wurtzite on a :

$$\varepsilon_{xx}(\omega) = \varepsilon_{yy}(\omega) \neq \varepsilon_{zz}(\omega)$$

Eq III -6

L'évolution de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  s'effectue à partir de la structure électronique et les courbes des densités d'états sachant que la partie imaginaire de fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  est égale à :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{3m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \left| \langle ck | P_i | vk \rangle \right|^2 \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega)$$

Eq III -7

Où c, v représentent les indices de bandes de conduction et de valence respectivement, P est l'opérateur du moment,  $|vk\rangle$  et  $\langle ck|$  sont les fonctions du Bloch pour la bande de valence et de conduction respectivement. La sommation se fait sur tous les états de la zone irréductible de Brillouin.

Pour évaluer l'équation (Eq IV -7), il faut d'abord calculer la structure de bandes et la quantité  $\left| \langle ck | P_i | vk \rangle \right|$  pour un nombre très élevé de vecteur d'onde (K) dans la zone de Brillouin. Ainsi la détermination des deux parties de la fonction diélectrique réelle et imaginaire, nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques. Nous discutons, maintenant les résultats de notre calcul pour les propriétés optiques évaluées en utilisant la méthode FP-LAPW dans l'approximation de GGA. Le calcul est réalisé en employons 168 k point dans l'intégration de la zone de Brillouin pour ZnO (B4).

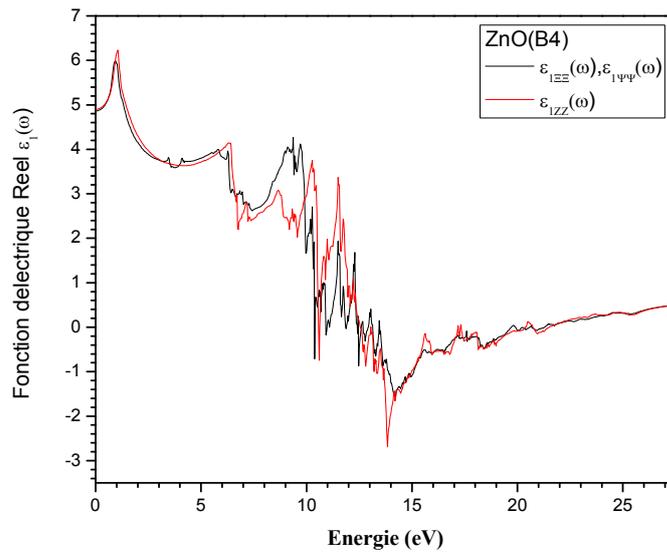
La partie réelle de la fonction diélectrique peut être extraite à partir de la fonction diélectrique imaginaire en utilisant la relation de Kramers-Kronig [23,24]

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$$

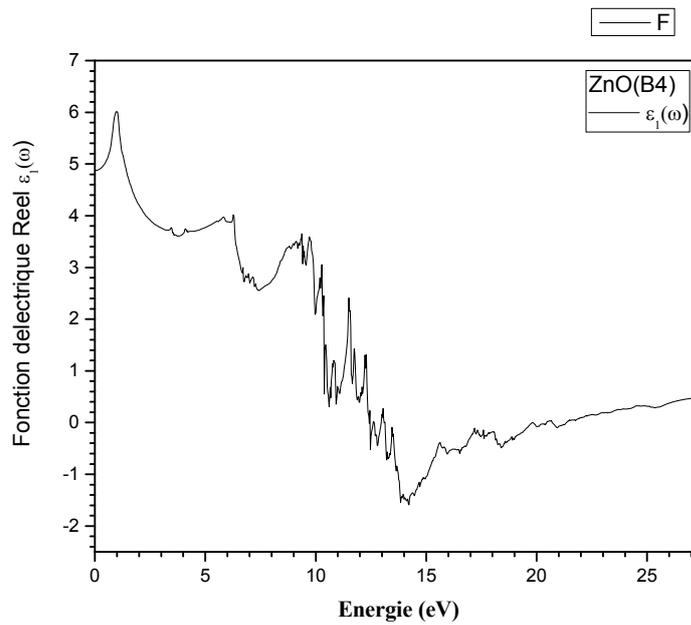
Eq III -8

les figures de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique sont illustrées sur les figures IV(14-17) On note qu'on a deux polarisations ordinaire (selon la direction x et y ( $E \perp$  l'axe c)) et extraordinaire (suivant la direction Z ( $E //$  l'axe c)). La fonction moyenne est donnée par :  $\varepsilon_{1,2}(\omega) = (\varepsilon_x(\omega) + \varepsilon_y(\omega) + \varepsilon_z(\omega)) / 3$ . on note que les polarisations sont différentes pour la structure Wurtzite, par contre dans les autres phases (cubique), la fonction diélectrique moyenne est la même suivant x, y, z ( $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$ ).

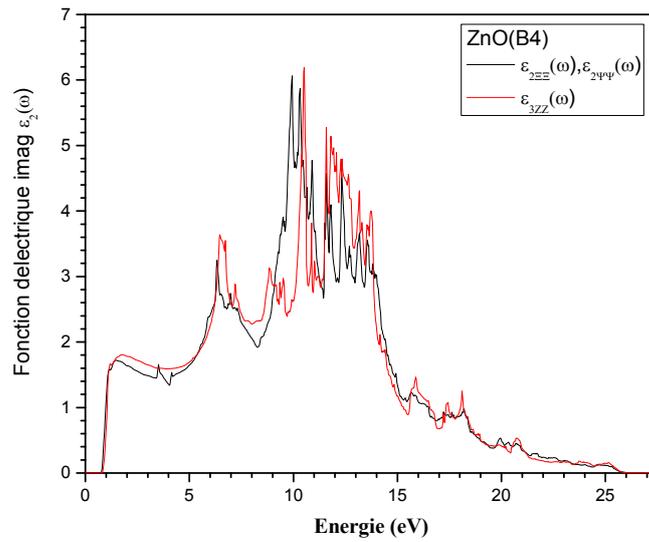
La fonction  $\varepsilon_2(\omega)$  commence par  $E_0$  (type de transition à  $\Gamma$ ) pour ZnO(B4), qui correspond à l'énergie du gap fondamental de valeur  $\sim 0.8$  eV pour le ZnO(B4).



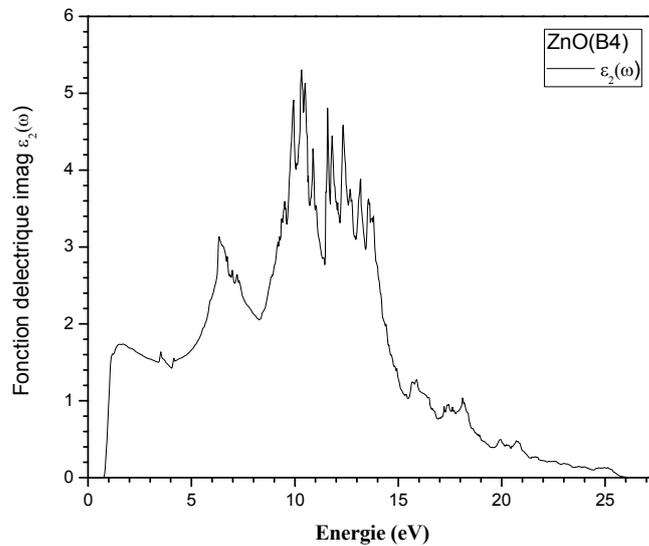
**Figure III.14 :** La partie réelle de la fonction diélectrique pour ZnO dans la structure wurtzite (B4) pour les deux polarisations.



**Figure III.15 :** La partie réelle moyenne de la fonction diélectrique pour ZnO dans la structure wurtzite (B4).



**Figure III.16 :** La partie imaginaire de la fonction diélectrique pour ZnO dans la structure wurtzite(B4) pour les deux polarisations.



**Figure III.17:** La partie imaginaire moyenne de la fonction diélectrique pour ZnO dans la structure wurtzite(B4).

L'un des paramètres important qui caractérise les matériaux la constante diélectrique relative  $\mathcal{E}_r$ , où on peut la calculer par la détermination de la constante diélectrique statique  $\mathcal{E}_{st}$  par

l'utilisation de la formule suivante :  $\epsilon_r = \epsilon_{st} / \epsilon_0$  avec  $\epsilon_0$  représente la permittivité électrique de vide. La susceptibilité électrique statique  $\chi_{st}$  est tirée directement en utilisant la relation suivante :  $\epsilon_{st} = \chi_{st} + 1$ , le Tableau III-6 récapitule les résultats de la constante diélectrique statique  $\epsilon(\omega \rightarrow 0)$

Materials	$\epsilon(\omega \rightarrow 0)$	
<b>ZnO(B4)</b>	4.86 ( $\epsilon_{\perp}$ )	5.1362 <sup>a)</sup>
	4.89 ( $\epsilon_{\parallel}$ )	5.1392 <sup>a)</sup>
	4.88 $\epsilon(0)$	5.1403 <sup>a)</sup>
	-0.03 $\Delta\epsilon(0)$	-0.0031 <sup>a)</sup> -0.03 <sup>b)</sup>

**Références:** a) Réf. [25 ], b) Ref.[26]

**Tableau III-7:** constante diélectrique statique.

On définit la constante diélectrique statique par :

$$\epsilon(0) = \frac{1}{3}(\epsilon_{\perp}(0) + \epsilon_{\parallel}(0))$$

Eq III -9

et l'anisotropie statique par :

$$\Delta\epsilon(0) = \epsilon_{\perp}(0) - \epsilon_{\parallel}(0)$$

Eq III -10

### III.7.2. Indice de réfraction optique:

Les autres constantes optiques, tels que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , réflectivité  $R(\omega)$ , coefficient d'absorption  $I(\omega)$  et le coefficient de distinction  $K(\omega)$  peut être calculée en utilisant la fonction diélectrique, par les relations suivantes [27]:

L'indice de réfraction dans la forme complexe est exprimée par :

$$N = n + iK$$

Eq III -11

Où :

$n(\omega)$ : représente l'indice de réfraction.

$k(\omega)$ : représente le coefficient d'extinction que l'on appelle également l'indice d'atténuation..

A partir de la connaissance de  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$ , l'indice de réfraction d'un milieu peut être réécrit comme suivant :

$$|N| = [\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)]^{1/2} \quad \text{Eq III -12}$$

A partir de ces équations, il s'en suit que :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad \text{Eq III -13}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad \text{EqIII-14}$$

et également que :

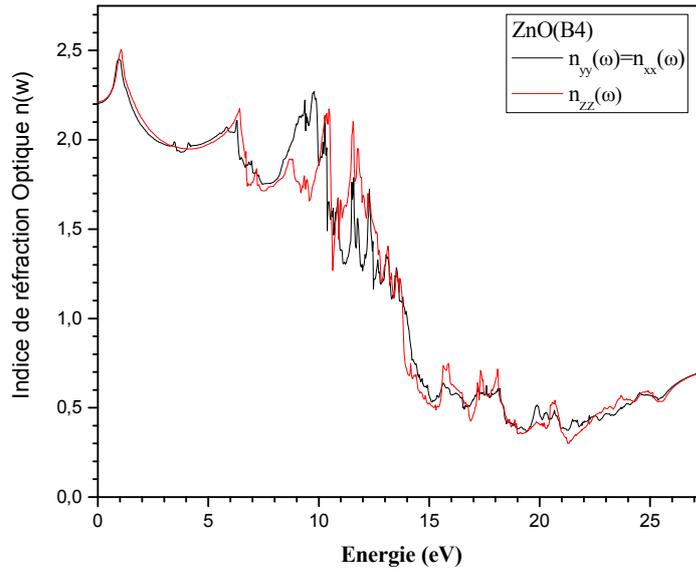
$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad \text{EqIV-15}$$

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad \text{Eq III -16}$$

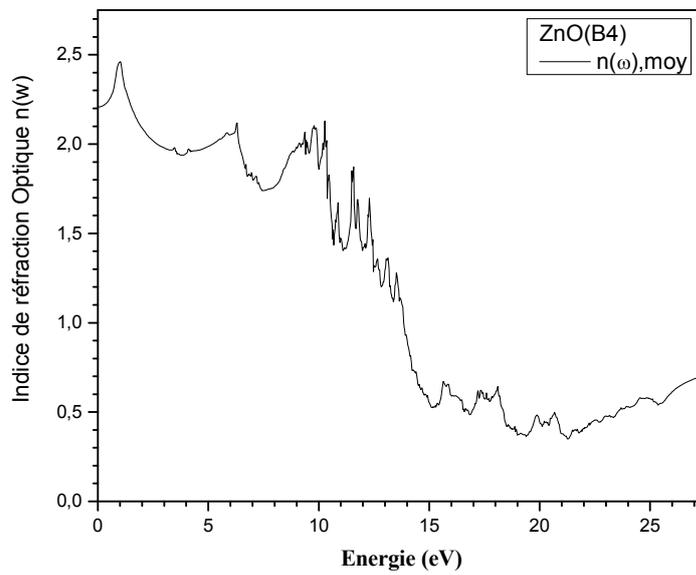
Le calcul de l'indice de réfraction pour le ZnO est illustré dans les figures III (18-19), nous avons calculé l'indice de réfraction statique  $N(0)$  à la fréquence zéro ( $\omega = 0$ ) qui présente un intérêt technologique très important il été calculé et regroupée dans le Tableau III-8.

Materials	$N(\omega \rightarrow 0)$
ZnO(B4)	2.20 ( $N_{\perp}$ )
	2.22 ( $N_{\parallel}$ )
	2.206N(o)

**Tableau III-8:**l'indice de réfraction statique.



**Figure III.18:** La variation de l'indice de réfraction optique  $n(\omega)$  en fonction de l'énergie du composé ZnO dans la structure wurtzite (B4) pour les deux polarisations.



**Figure III.19:** La variation de l'indice de réfraction optique moyenne  $n(\omega)$  en fonction de l'énergie du composé ZnO dans la structure wurtzite(B4).

### III.7.3. La réflectivité optique:

Le coefficient de réflexion  $R(\omega)$  est obtenu directement par:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

Eq III -17

Le calcul de la réflectivité optique pour le ZnO est illustré dans les figures III (20-21), nous avons calculé la réflectivité à l'énergie zéro  $R(0)$  pour la phase B4 est 0.1417, on constate que nos résultats sont en bon accord avec d'autres résultats calculés [26].

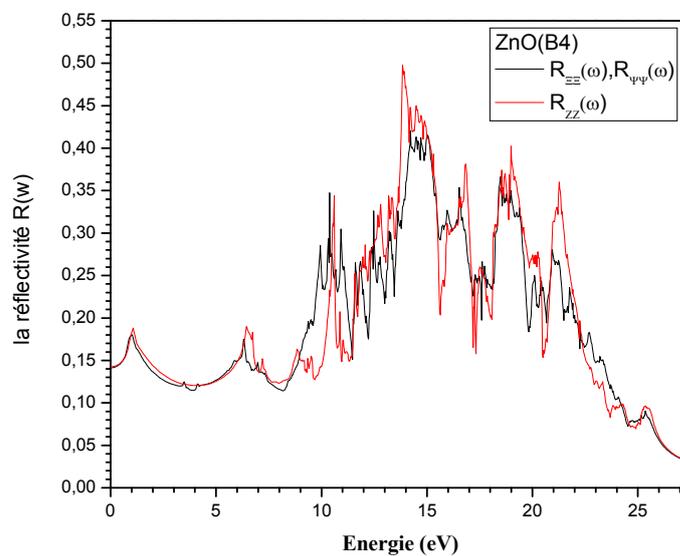
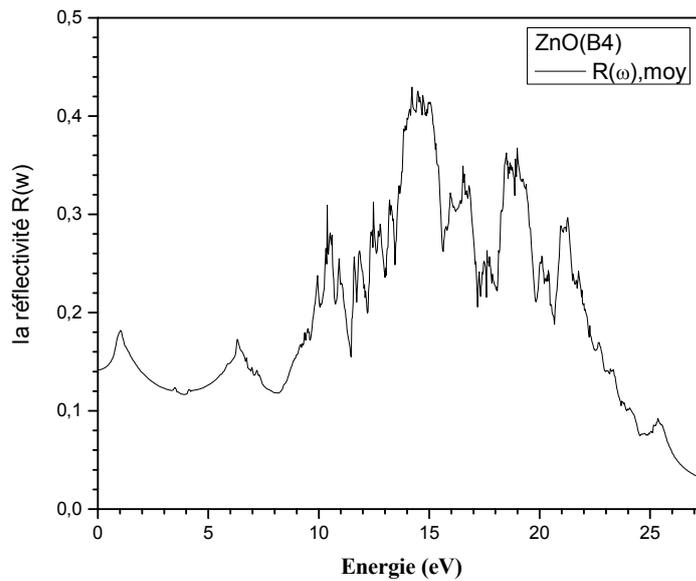


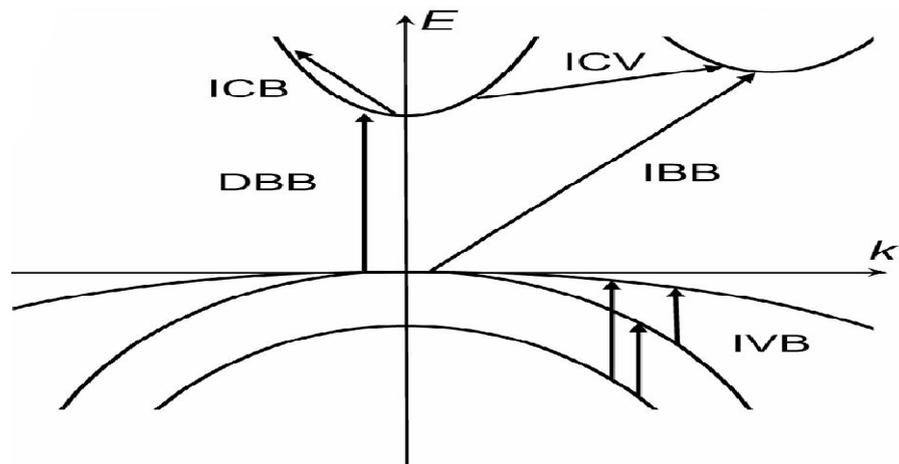
Figure III.20: la réflectivité  $R(\omega)$  du ZnO dans la structure wurtzite (B4) pour les deux polarisations.



**Figure III.21:** la réflectivité moyenne  $R(\omega)$  du ZnO dans la structure wurtzite (B4).

### III.7.4. Le coefficient d'absorption optique:

L'interaction des photons avec les électrons donne naissance à des phénomènes importants, puisque l'électron peut absorber des photons et par conséquent passer de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), il y a plusieurs processus de transitions électroniques dues à l'absorption optique fondamentale (voir la figure III-22).



**Figure IV.22:** Les différents processus de l'absorption: DBB, absorption directe bande-à-bande; IBB, absorption indirecte bande-à-bande; IVB, absorption de la bande inter-valence; ICB, absorption de la bande intra-conduction; ICV, absorption de la vallée inter-conduction

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide, il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad \text{Eq III -18}$$

Où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

$\alpha(\omega)$  Peut être calculé aussi via la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}(\varepsilon(\omega)) + |\varepsilon(\omega)|}{2}} \quad \text{Eq III -19}$$

L'intensité de l'onde incidente est reliée au coefficient d'absorption en négligeant la perte d'énergie due à la réflexion par l'expression suivante :

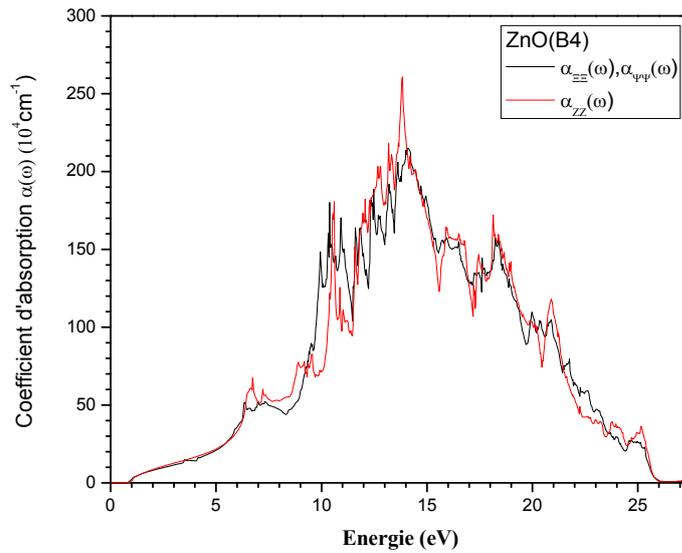
$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(\omega)x} \quad \text{Eq III -20}$$

X : l'épaisseur du solide.

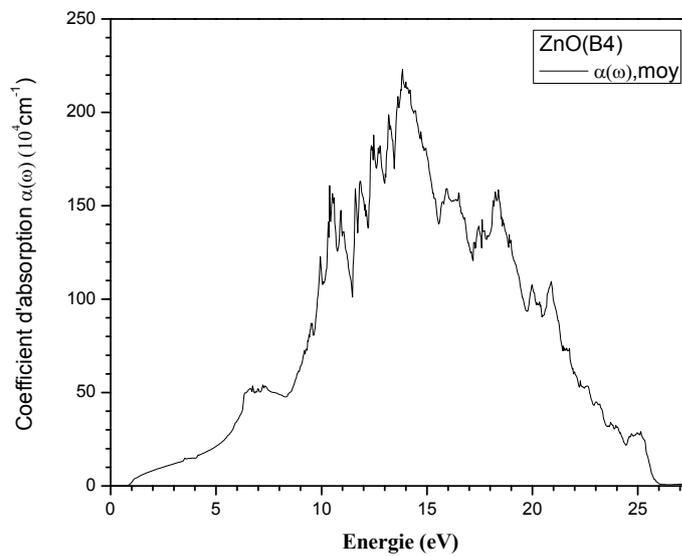
$I_0$  : l'intensité de l'onde dans le vide.

Sur les figures III (23-24), le coefficient d'absorption du ZnO est représenté en fonction de l'énergie du photon  $E = h\nu$ . Pour notre matériau le coefficient d'absorption augmente en fonction de l'énergie de l'onde incidente, En examinant les courbes du coefficient d'absorption, on observe des variations brusques au niveau des longueurs d'ondes d'émission de la substance absorbante. Ces discontinuités d'absorption proviennent des variations de la constante.

Le coefficient d'absorption commence à croître jusqu'à certain énergie au delà de la longueur d'onde (correspondante à l'énergie d'excitation), l'énergie n'est plus suffisante pour extraire des électrons, d'où la chute brutale de l'absorption. On note que pour le ZnO(B4) où nous avons une transition directe le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  est proportionnelle à  $(h\nu - E_g)^{1/2}$ .



**Figure III.23:** La variation du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie du composé ZnO dans la structure wurtzite (B4) pour les deux polarisations.



**Figure III.24:** La variation du coefficient d'absorption moyenne  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie du composé ZnO dans la structure wurtzite(B4).

## Références

- [1] P. Blaha, K. Schwaerz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [2] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [3] D. C. Langreth and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 21, 5469 (1980).
- [4] D. C. Langreth and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 21, 5469 (1980).
- [5] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. *Phys. Rev. B* 73, 245212 (2006)
- [6] Murnaghan F. D. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944).
- [7] A. S. Mohammadi, S. M. Baizae and H. Salehi. *World Applied Sciences Journal* 14 (10): 1530-1536, (2011)
- [8] Z. Charifi, H. Baaziz, and Ali Hussain Reshak *phys. stat. sol. (b)* 244, No. 9, 3154–3167 (2007)
- [9] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. *Phys. Rev. B* 73, 245212 (2006)
- [10] A.J. Cinthia, G. Sudhapriyanga, *procedia Materials Science*, 5, 1034 (2014).
- [11] H.I. Berrezouga, A.E. Merada, A. Zergab, Z. Sari Hassoun. *Energy Procedia* 74, 1517 (2015)
- [12] Rita John, S. Padmavathi, *Crystal Structure Theory and Applications*, 5, 24, (2016).
- [13] GUERINIK Amine, Mémoire de Magister, intitulé « Elaboration et caractérisation de couches minces de monoxyde de Zinc ZnO » ENPO, Oran, (2016).
- [14] J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, A.C. Hass. *Phys. Rev. B* 62 (2000) 1660.
- [15] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, *Solid State Com.* (2005)
- [16] A. Mokadem et al. *World Scientific, Phys. B, Vol 28, No. 11* (2014).
- [17] V. Srikant and D. R. *J. Appl. Phys.* 83, 5447 (1998).
- [18] U. Ozgur, Ya. I. Aliov, C. Liu, A. Teke, M. A. Rechicov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, et H. Morkoc. *J. Appl. Phys. Rev.* 98, 041301 (2005)
- [19] M. Oshikiri and F. Aryasetiawan, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, 2123 (2000).
- [20] H.A. Kramers, *Nature* 117, 775 (1926).
- [21] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev B* 49, 16223 (1994).
- [22] Darma, Y. Setiawa, F. G. Majidi, M. A., Rusydi, A. *Adv. Mater. Res.* 1112, 41 (2015),
- [23] Decremps, F., Datchi, F., Saitta, A. M., Polian, A., Pascarelli, S., Di Cicco, A et Baudelet, F. *Phys. Rev. B.*, 68: 104101 (2003).
- [24] L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12, 547 (1926).
- [25] C. Kittel, « Physique de l'état solide ». ed. John Wiley Sons, Inc. 7ème ed. (1996).
- [26] F. Kootstra, P. L. de Boeij, and J. G. Snijders, *Phys. Rev. B.* 62, 7071 (1999).

- [27] U.H. Bakhtiar, R. Ahmed, R., Khenata, Ahmed R, Hussain, R. Materials Science in Semiconductor Processing 16 1162 (2013).
- [28] Maizia Ahmed, Mémoire de Magister, intitulé « Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Oxydes du Zinc et d'Etain (ZnO et SnO<sub>2</sub>) » USTO-MB, Oran ,(2013).

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans ce travail de thèse de master, nous nous sommes intéressé à l'étudié des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé binaire l'Oxyde de Zinc (ZnO). Nous avons utilisé dans nos calculs, une méthode ab-initio, la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k. Nous avons utilisé l'approximations de la densité locale (LDA) et l'approximation gradient généralisé GGA, pour performer le calcul des gaps nous avons utilisé l'approximation mBj.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

Il a été constaté que la phase Wurtzite (B4) est la phase la plus stable, telle qu'on a :  $E_{B4} < E_{B3} < E_{B1} < E_{B2}$ . D'après les graphes obtenus, les phases B1 et B2 sont des phases probables à la transition de ZnO à haute pression.

Nos résultats des propriétés structurales sont en bon accord avec ceux déterminés par l'expérience et l'autres résultats théoriques obtenus par la même méthode, ou les paramètre de maille sont surestimés par approximations du gradient généralisé (GGA) et sous-estime par de la densité locale (LDA).

La structure de bandes de notre matériau dans la phase la plus stable, présente un gap direct au point  $\Gamma$ . Mais, avec sous estimation de ça valeur à cause de l'utilisation de l'approximation de GGA, pour surmonter se problème nous avons utilisé la méthode dite (mBJ) qui à pour rôle de corrigé le gap pour confronté les valeurs expérimentaux. On note que nos résultats sont très comparables aux travaux expérimentaux.

La densité de charge de ZnO est une caractère covalent plus fort que le caractère ionique

Le calcul de la densité d'état donne une explication détaillée de la contribution des différents orbitaux, ainsi nous signalons l'importance de l'effet de la bande 3d pour le ZnO.

Les grandeurs optiques telles que la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, sont étudiées et sont proches des résultats expérimentaux.

Nous avons étudié les propriétés optiques où nous avons déterminée la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour les deux polarisations ordinaire et extraordinaire,

et la valeur moyenne pour les deux parties de la fonction diélectrique pour le ZnO. Nous avons examiné la réflectivité et le coefficient d'absorption pour notre composé.

## **Résumé**

*Dans ce mémoire nous avons présenté une étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et optique du composé binaire le*

*Nos calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW), qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémenté dans le code de calcul Wien2K.*

*Les résultats ainsi obtenus étaient confrontés aux données expérimentales issues de la littérature ainsi qu'avec d'autres résultats des travaux théoriques.*

*Mots-clés: LDA, ZnO, GGA, FP-LAPW, Wien2K, DFT.*

## **المخلص :**

في هذه المذكرة قمنا بدراسة الخواص البنيوية و الالكترونية و الضوئية لمركب أكسيد الزنك .

وأجريت العمليات الحسابية باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالية DFT وتم تنفيذ الحساب باستعمال برنامج Wien2K.

وتمت مقارنة النتائج المتحصل عليها مع النتائج التجريبية, فضلا عن النتائج الأخرى من العمل النظري.

**الكلمات المفتاحية: DFT, Wien2k, FP-LAPW, GGA, ZnO, LDA,**

## **Abstract**

*In this memory we presented an ab initio study the properties structural, electronic and*

*Optical of the binary compound of ZNO*

*Our calculations were made by the method of augmented plane wave (FP-LAPW), based on the density functional theory(DFT) and implemented in the calculation code WIEN2k.*

*The results obtained were compared with experimental data from the literature as well as other results of theoretical work*

*Keywords: LDA, ZnO, GGA, FP-LAPW, Wien2K, DFT.*